基礎物理学 2

熱学

小出昭一郎 著

東京大学出版会

基礎物理学 2

熱学

小出昭一郎 著

東京大学出版会

ま　え　が　き

現代物理学がどんなに進歩しても，古典物理学の重要性はけっして減ることはない．われわれが日常経験するマクロの世界を支配している自然法則は古典物理学なのであり，工学その他への応用面は勿論，現代物理学を学ぶ基礎として，あるいはもっと一般的に言って科学的な物の考え方を養う上で，その重要性は人類の存続する限り不変であると言っても過言ではあるまい．したがって，大学で学ぶ基礎物理学の主要部分が古典物理学によって占められるのにはそれなりの必然性がある．われわれ個人の認識の発展順序からいっても，古典物理学を経由しないで現代物理学を学ぶことは，無意味に近いと言ってよかろう．

その古典物理学という壮麗な建築物を支える3本の柱の一つが熱力学である．ところがこの熱力学は，残る2本の柱（力学と電磁気学）とはかなり異質的な存在である．経験や実験事実によって知られている諸現象を，いかに忠実に定量的に「表現」するか，「記述」するか，ということに徹した典型的な現象論の性格をもつからである．奥に何があるかは問わないけれども，記述には近似もモデル化もなく，全く厳密である．自然を把握するための一つの段階として，このような扱いは不可欠なものである．ある現象を記述するには，どういう量を用いるのが適当か，それらの量はどういう関係にあって，変化に際してどのように関連し合うか，というようなことを的確につかむことが要求される．物事を科学的に考え，処理する上で，これは極めて大切なことである．熱力学は，その内容が広く役に立つということとともに，このような現象の把握の方法論としても，重要な意味をもつと言える．

学んで見ればすぐわかるように，上記のような性格のために，熱力学はかなり抽象性の高い論理体系になっている．数式としては，偏微分などをやたらに使う．このため，初学者には甚だとりつきにくい面をもっている．正直に言っ

て，著者も熱力学はあまり好きでなく，不得意である．それなのに敢えて本書の執筆を承諾したのは，何とか自分なりに嚙み砕いた形の熱力学をまとめて，少しは他書よりもとりつきやすい本を著すことができまいか，と思ったからである．したがって，執筆には大分苦心をしたのであるが，その意図が十分に果たされたかどうかは，読者に判断して頂かないとよくわからない．

執筆にあたっては，東京大学教養学部の理科生（2年の前半）に対して行なう講義のノートをもとにして，大体その範囲を本文に盛りこんだ．この講義は，熱力学だけでなく，統計力学の初歩をも含ませることになっているので，本書の内容もそうなっている．抽象的な熱力学だけでは，式は追うことができたとしても，何となく本当にわかったような気にならないことが多い．物質の原子分子的構造にまで立ち入って，はじめて理解できたと感じる事柄も少なくない．論理の一貫性を多少損い，やや木に竹をつなぐ感じを与えるにしても，現象の本質的な理解のためにはそれがよかろう，というのが上記のようなカリキュラムを作成した所以なので，本書もそれに従った．さらに，今後はあまり熱学を学ぶ機会のない読者もあることを考えて，若干の補足事項を付録として加えておいた．

物理学の学習に演習は不可欠であり，自分でペンをとって式などを操ってみないことには到底しっかりした理解は身につかないことを考え，問題集を巻末につけた．数は多くないが，本文の理解には絶対に必要な問題ばかりなので，必ず自分で試みて頂きたい．かなり詳しい解答をつけておいたのでそれを参照してもよいから，自らペンをとって頂くことをお願いしたい．

執筆の督促や校正その他で大変なお世話になった，東京大学出版会の大江治一郎氏に，厚くお礼申し上げたい．

1979 年 11 月

著　者

目　　次

第 1 章　熱平衡と温度

§1. 熱力学的状態

本書で扱う系は，最後の第 8 章を除き，巨視的(マクロ)に見て運動しておらず，内部が一様で等方的な物体に限定する．一様というのは，どこをとっても「性質」あるいは「状態」が同じ，という意味である．そうすると，その物体をつくっている物質は 1 種類であるか，混合物(溶液など)ならばその混合比がいたるところで同じでなければならない．そのほかに，圧力 p，温度 T，密度 ρ などがその「性質」あるいは「状態」を規定する物理的な量として挙げられる．これらを**状態量**というが，それらをいろいろに変化させた場合の関係を調べるのが本書の主目的なので，その意味を強調したいときには**状態変数**と呼ぶ．

例えば水という物質の上記のような性質は，その水を入れた容器の形によって変わることはない．また金の性質が指環のときと入れ歯のときとで異るなどということもない．極端に薄い膜や極度の微粒子にでもすれば，表面の存在が無視できないこともあるが，そうでない限り物体の形は問題にならないことが多いから，本書では形のことは考慮しない．

そのように限定すると，たいていの等方性物質の**状態**(state)は，圧力 p，温度 T，密度 ρ のうちのどれか 2 つを与えればきまってしまうことが，経験的に知られている．密度のかわりに，考える物質の量を一定(1 kg とか 1 モルなど)にして，その体積 V を用いるほうが便利なことが多い．そうすると，考える系

の状態は，p, T, V のうちのどれか2つを与えればきまることになる．残り1つも当然ながらきまるので，これら3つの量の間には

$$f(p, V) = T \tag{1•1}$$

のような1つの関数関係があると言うことができる．これをその物質の**状態方程式**と呼ぶ．最も簡単でよく知られているのは，**理想気体** n モルに対して成り立つ

$$pV = nRT \tag{1•2}$$

である．ただし

$$R = 8.31441\ \mathrm{J/mol{\cdot}K} \tag{1•3}$$

は普遍気体定数である．すべての気体はほぼこの法則(**ボイル－シャルルの法則**)に従うので，完全にこの法則に従う仮想的な物質を考えて，それを理想気体とか**完全気体**と呼ぶことになっている．

ばく大な数の原子からできている物質の状態が，このように僅かの量できまってしまうのは不思議と言えるが，数があまりにも多いと統計的規則性が現れてくるのである．勿論われわれが考える状態量というのは，個々の原子のふるまいなどは平均化してしまう粗い巨視的な測定に関するものである．そこで，そのような巨視的な立場に徹底し，マクロの状態量として p, V, T のほかにさまざまなものを導入し，それらの関係を調べ，諸現象がどのように記述できるかを論ずるのが**熱力学**である．この立場では，なぜ気体では(1•2)式が成り立つのか，などということは詮索しない．原因の追究よりも，どのように現象を表し記述するか，に重点をおく立場を**現象論**という．熱力学はそのような現象論の典型である．

現在われわれは，物質が原子や分子からできていること，その原子もさらに電子や原子核からなり，原子核もまた核子の集まりである……ということを知っている．その立場に立って，なぜ(1•1)式が成り立つのか，というような疑問にも答えたい，と考えるのは当然である．温度とか，後に出てくるエントロピーなどという状態量も，その原子論的な説明を知ってはじめて，本当に理解できたという気になるものである．そこで本書では，現象論的な熱力学を展開

しながら，適宜その分子論的な意味づけをも与える，という方法をとることにした．

現象論的熱力学はマクロな記述ということに限定されているが，その限りでは全く厳密であって何の近似も使わない．これに反して，分子論的に対象を扱おうとすると，それがあまりにも複雑なので，「原子を完全な剛体の球と考える」などといった簡単化(モデル化)を行なわざるをえないのが普通である．諸物質のマクロな性質を原子・分子あるいは電子のふるまいから導き出そうという学問分野を**物性論**と呼んでいるが，その最も初歩的な入口を紹介するのが，本書のうちの分子論的な部分である．自然現象を解明していく物性論の手法に多少なりともなじんでいただければ幸いである．

§2. 温　度

物性といっても多種多様であるが，熱力学で着目するのはその熱的な性質である．したがって**温度**が最も重要な状態量である．温度というのは，温いとか冷いという感覚を数量的に表すために導入されたものであるが，最初は熱と温度という２つの概念の区別がはっきりしていなかった．今でも，風邪をひいたときなどに，額に手をあてて「熱がある」などと言うことが多いが，物理学の用語としてならばこれは不適切な表現で，正しくは「体温が高い」と言わねばならないところである．

手のひらの感覚などは不正確だし，それでは到底測れないような高温や低温もあるから，温度をもっと客観的に定めるには，寒暖冷温によって違ってくるような何らかの性質——体積とか電気抵抗などいろいろある——を利用する．最も身近なのは，水銀などの液体の体積変化を利用した**液体温度計**である．温度を測るには，測ろうとする物体と温度計を接触させてしばらくおき，物体の温度と温度計の温度とが等しくなったのちに，温度計の目盛りを見るのが普通である．このとき，２物体を接触させると一般には両方の温度が変化し，十分に時間がたつとその変化がやみ，そのとき２物体の温度は等しくなっている，と

いう経験法則を利用している．変化がやんだ状態のことを**熱平衡**の状態と言い，このときひとつの物体の内部の温度がいたる所で等しいのは勿論，２物体がたがいに熱平衡状態にあるときには，それらの温度は等しいと考える．そして，“物体Ａと物体Ｂが熱平衡にあり，同じ状態のＡと別の物体Ｃがまた熱平衡にあるならば，ＢとＣを接触させても熱平衡状態が保たれ，変化は生じない”という経験法則が，温度計で温度を測ることができるということの基礎になっている．この経験法則のことを**熱力学の第０法則**と呼ぶことがある．

温度計との接触によって，物体の温度も変化するから，この変化がなるべく少ないと考えられるように測定をしなければならない．

温度の目盛りをきめるには，一定温度でおこる適当な現象によって**定点**を定め，その中間を内挿し，さらに同じ尺度で上下に延長するわけである．よく知られているのは，標準圧力(101325 N/m^2)の下で氷のとける温度である**氷点**を0°C，水の沸とうする温度である**沸点**を100°Cとして，その間を100等分し，さらに同じ目盛り幅で上下にのばした**せっ氏目盛**であって，t°Cのように表す．しかし100等分とはいっても，どんな物質のどんな性質を利用するかによって，例えば0°Cと100°Cのちょうど中点である50°Cも違ってきてしまう可能性がある．0°Cのあたりでは著しく変化するが100°Cに近いと変化が緩慢になるような性質を利用すると，その逆の場合よりも低い温度を50°Cとしてしまうであろう．このように，利用する物質によって目盛りが異るのでは困るし，

表2・1　温度の定点

	K	°C
水素の三重点	13.81	−259.34
水素の沸とう点	20.28	−252.87
水素の沸とう点$\left(\frac{25}{76}\text{気圧}\right)$	17.042	−256.108
ネオンの沸とう点	27.102	−246.048
酸素の三重点	54.361	−218.789
酸素の沸とう点	90.188	−182.962
水の三重点	273.16	0.0100
水の沸とう点	373.15	100
亜鉛の融解点	692.73	419.58
銀の融解点	1235.08	961.93
金の融解点	1337.58	1064.43

どの物質のどの性質を利用すればよい，という選択基準もないから，物質によらない目盛りのきめ方が望ましい．それには，後述する**熱力学的温度目盛り**というものが使われる．それを表すのにはKという記号を用い，123 Kのように記す．123°K と書く人もある．123 ケルビンとか，絶対温度 123 度と呼んだりする．せっ氏 t 度(t°C)は

$$t°\mathrm{C} = (t+273.15)\mathrm{K} \tag{2•1}$$

である．つまり，せっ氏と絶対温度とでは目盛りの間隔は同じである．

§3. 熱平衡と分子運動

熱平衡と温度についてその分子論的な意味を知るために，気体と固体が接触している場合を考えよう．気体では分子がほぼ自由に飛びまわっており，固体内の原子はきまった平衡点を中心にして振動をしている．気体の分子は飛んで来て固体の表面の原子と衝突してはね返る．このときに，両者は運動エネルギーのやりとりをする．簡単のために気体分子は原子１個でできているとしよう．室温程度では原子同士の衝突で原子がこわれたり，なかの電子の運動が変化したりすることはないので，エネルギーで変化するのは，原子が全体として運動する運動エネルギーだけである．そうすると，他にエネルギーの逃げ場がないから，衝突の前後で運動エネルギーの和は保存される．つまり衝突は弾性的である．

計算を複雑にしないために，衝突前後の運動がすべて一直線上にある場合に話を限定しよう．気体分子と固体原子の質量をそれぞれ m, M とし，衝突前のそれらの速度を v, V，衝突後の速度を v', V'，とする．運動量と運動エネルギーの保存則として

$$mv+MV = mv'+MV' \tag{3•1}$$

$$\frac{1}{2}mv^2+\frac{1}{2}MV^2 = \frac{1}{2}mv'^2+\frac{1}{2}MV'^2 \tag{3•2}$$

が成り立つ．これから V' を消去し，適当な変形を行なうことによって

$$\frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{2}mv'^2 = \frac{4mM}{(m+M)^2}\left(\frac{M-m}{2}vV + \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{2}MV^2\right)$$

という式が容易に得られる．これを $\varDelta K$ とおくと，$\varDelta K$ は衝突によって気体分子が失う運動エネルギーを表している．(3•2)式からすぐわかるように

$$\varDelta K = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{2}mv'^2 = \frac{1}{2}MV'^2 - \frac{1}{2}MV^2$$

であるから，これは固体原子の運動エネルギーの増し高に等しい．

さて，衝突するためには v は正(図で右向き)でなくてはならないが，その大きさはいろいろな場合がありうる．固体原子は振動しているから V は正になったり負になったりしているが，V がどういう値のときに衝突がおこるかはさまざまである．気体分子と固体原子の衝突は固体表面のいたるところで非常に多数回おこっているから，そのようにたくさんの衝突において，$\varDelta K$ は正負のさまざまな値をとるであろう．そこで，そのような値の平均値を考えてみることにする．

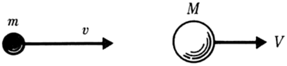


図 3•1

平均値であることを $\langle\cdots\rangle$ によって示すことにすると，

$$\langle\varDelta K\rangle = \frac{4mM}{(m+M)^2}\left(\frac{M-m}{2}\langle vV\rangle + \left\langle\frac{1}{2}mv^2\right\rangle - \left\langle\frac{1}{2}MV^2\right\rangle\right) \quad (3•3)$$

となるが，v と V は互いに独立であるから $\langle vV\rangle = \langle v\rangle\langle V\rangle$ としてよいであろう*．そうすると $\langle V\rangle = 0$ であるから(3•3)式は

$$\langle\varDelta K\rangle = \frac{4mM}{(m+M)^2}\left(\left\langle\frac{1}{2}mv^2\right\rangle - \left\langle\frac{1}{2}MV^2\right\rangle\right) \quad (3•4)$$

となることがわかる．この式の解釈を考えてみよう．

$\left\langle\frac{1}{2}mv^2\right\rangle > \left\langle\frac{1}{2}MV^2\right\rangle$ のとき：このときには $\langle\varDelta K\rangle > 0$，つまり気体分子の失う運動エネルギーは正である．したがって，多数回の衝突によって，気体分子

* やかましく言うと，2つの弾性球の1次元衝突で $\langle v\rangle$ が小さいと，追突が正面衝突よりおこりにくいので，こうはならない．しかし，ここのモデルはすでに大分簡単化を行なっているので，あまりやかましくそういうことまで議論しても意味がないから，この関係を認めてもらうことにする．

のもつ運動エネルギーの平均値は減少し，固体のそれは増加することになる．平均運動エネルギーの大きい状態は小さい状態よりも高温である，と考えるのはきわめてもっともらしいし気体については実際にそうなっていることが次節で示される．そうすると，$\langle \varDelta K \rangle > 0$ というのは気体の温度がしだいに下がり，固体のほうの温度が上昇している場合であると考えられよう．したがってこれは，気体のほうが固体より高温で，熱が気体から固体へ移る場合である．

$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}MV^2 \right\rangle$ のとき：このときには $\langle \varDelta K \rangle = 0$ であって，エネルギーのやりとりが平均して0，つまり熱平衡になっている場合である．平均運動エネルギーが等しい，ということは，温度が等しいということに対応しているとみてよさそうである．

$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle < \left\langle \frac{1}{2}MV^2 \right\rangle$ のとき：このときは $\langle \varDelta K \rangle < 0$ であるから，固体のほうが冷えて気体が温まる場合になっている．

上の考察からわかるように，ミクロの運動がエネルギーを交換するときには，平均して運動のはげしいほうから緩慢なほうへとエネルギーは移り，はげしさの度合いが等しくなると移動は平均して止む．そして，その場合の運動の「はげしさ」を示すのは，平均運動エネルギーである．平均運動エネルギーの大小が温度の高低に対応していると考えれば，熱平衡と温度の関係もわかる．また，熱が伝わるということは，このように不規則で乱雑なミクロの運動のエネルギー交換であることも大体わかると思う．そして，熱が伝わるのは，必ず高温度の物体から低温度の物体へという向きであって，その逆がおこることはありえそうもないことがわかるであろう．

§4. 理想気体

原子1個が分子になっている単原子分子の気体について，状態方程式（ボイル－シャルルの法則）を分子運動から導くことを試みよう．簡単のために，気体は一辺の長さが l の立方体の容器に入れられているものとし，さしあたり分子間の衝突はないものとする．分子の質量を m とし，気体は N 個の分子から

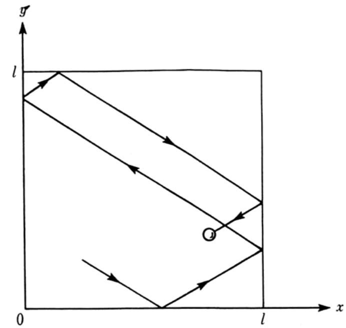


図 4•1

できているとする．気体と容器の壁は温度が等しいとすると，前節で知ったように，気体分子は壁に衝突してはね返るときに，平均として，エネルギーを失ったり取得したりすることはない．そこで，考察を簡単にするために，壁の原子的構造を無視し，壁は完全に平らで気体分子を弾性的にはね返す面であると仮定してしまう．

いま，i 番目の分子がある瞬間に速度(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})をもっていたとすると，図 4•1 からすぐわかるように，この分子の x 方向，y 方向，z 方向の運動は，それぞれの速さ $|v_{ix}|, |v_{iy}|, |v_{iz}|$ で長さが l のところを往復する「等速往復運動」になる．したがって，例えば $x=l$ のところにある壁(x 軸に垂直)には，単位時間に $|v_{ix}|/2l$ 回衝突する．毎回の衝突で分子の x 方向の運動量は $+m|v_{ix}|$ から $-m|v_{ix}|$ に変わるから，$2m|v_{ix}|$ だけの力積を壁から受けていることになる．その反作用として壁は，毎回分子から面に垂直に外側を向く力積 $2m|v_{ix}|$ を受けている．ゆえに，この壁が単位時間に分子 i から受ける力積の和は $2m|v_{ix}| \times |v_{ix}|/2l = m{v_{ix}}^2/l$ である．これをすべての分子について加えたものが，壁が気体分子全部から単位時間に受ける力積に等しい．マクロには，壁は一様な圧力 p を受け続けていると観測されるわけであるが*，壁の面積が l^2 なので(全)圧力は pl^2 であり，単位時間の力積はその 1 倍であるから，結局

* ミクロに見れば決して一様でなく，細かい「ショック」の連続である．

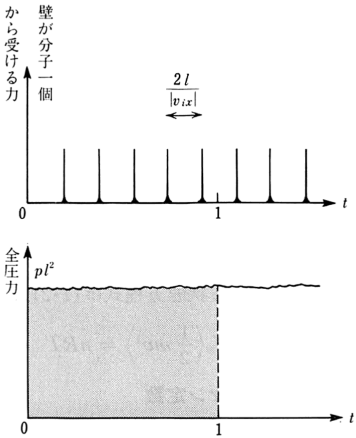


図 4・2

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{mv_{ix}{}^2}{l} = pl^2$$

であることがわかる．$l^3 \equiv V$ は気体の体積であるから，この式は

$$pV = \sum_{i=1}^{N} mv_{ix}{}^2$$

と表せる．N 個の分子についての平均を $\langle\cdots\rangle$ と書くと

$$\sum_{i=1}^{N} mv_{ix}{}^2 = N\langle mv_x{}^2\rangle = Nm\langle v_x{}^2\rangle$$

したがって

$$pV = Nm\langle v_x{}^2\rangle \tag{4・1}$$

と書ける．

ところで，マクロに静止している気体のなかの分子の運動は全く乱雑であり，x 方向には大きな平均の速さで往復しているが y 方向の往復はそれよりずっと小さい平均の速さで行なわれている，などということはない．したがって，

$$\langle v_x{}^2\rangle = \langle v_y{}^2\rangle = \langle v_z{}^2\rangle = \frac{1}{3}\langle v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2\rangle$$

と考えてよい．分子の速度を $\boldsymbol{v}$ とすると

$$\langle v_x{}^2 \rangle = \langle v_y{}^2 \rangle = \langle v_z{}^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle \boldsymbol{v}^2 \rangle \tag{4・2}$$

となる．結局(4・1)式は

$$pV = \frac{2}{3}N\left\langle \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 \right\rangle \tag{4・3}$$

という式に帰着することがわかった．

気体は n モルであるとすると，N はアボガドロ数(モル分子数)

$$N_0 = 6.02205 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}} \tag{4・4}$$

の n 倍に等しいが，これに対する状態方程式は(1・2)式で与えられるから，

$$\frac{2}{3}nN_0\left\langle \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 \right\rangle = nRT$$

とおけることがわかる．**ボルツマン定数**

$$k \equiv \frac{R}{N_0} = 1.3806 \times 10^{-23}\quad \mathrm{J{\cdot}K^{-1}} \tag{4・5}$$

を用いると，気体の温度 T と分子の平均運動エネルギーの間には

$$\left\langle \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT \tag{4・6}$$

という関係があることがわかる．(4・2)式を使えば

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_x{}^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv_y{}^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv_z{}^2 \right\rangle = \frac{1}{2}kT \tag{4・7}$$

である．

今までは分子間の衝突を無視し，壁は幾何学的な平面であるとした．しかしこれでは分子の速度はいつまでたっても$(\pm v_{ix}, \pm v_{iy}, \pm v_{iz})$のままであるから，例えば x 軸に垂直な壁の一つの中央に小孔をあけてそこから気体を垂直に吹きこんだとすると，分子は束になったままでいつまでも x 方向の往復だけを続ける，という非現実的なことになってしまう．実際には壁は原子でできているし，分子は互いに衝突するから，それらによって最初の規則性はたちまち失われ，分子運動は乱雑なものになる．熱平衡状態というのはこの結果として達成されるものなのである．(4・7)式もそのような熱平衡状態になってから成り立つ関係であって，前節で気体と固体が熱平衡のときに

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}MV^2 \right\rangle$$

が満たされている，と結論したのと同様なのである.

いま考えている分子1個は x 方向の運動(速度 $\pm v_{ix}$), y 方向の運動(速度 $\pm v_{iy}$), z 方向の運動(速度 $\pm v_{iz}$)という3つの**自由度**をもち，各自由度ごとの運動エネルギーは $m v_{ix}{}^2/2, m v_{iy}{}^2/2, m v_{iz}{}^2/2$ である．これの平均値としては，同類の N 個の分子についての平均を考えてきた．しかし，1個の分子を時間的に追跡したとすると，それは衝突でめまぐるしく速度を変えるから，その時間平均をとることも考えられる．人間社会には金もうけの上手な人や下手な人がいるから，全人口についての所得の平均と，1人の人の所得の長時間平均とは一致しない．しかし，分子には人間のような個性は皆無であるから，上に考えた2種類の平均値は一致すると考えてよい．それを区別せずに $\langle\cdots\rangle$ で表すことにする．そうすると，原子の種類が同じであってもなくても，あるいは同一原子の異る自由度であっても，とにかくすべての自由度について，温度 T の熱平衡状態では，その平均運動エネルギーは $kT/2$ に等しい．これを**エネルギー等分配の法則**と呼ぶ.

なお，分子に衝突があると，この節のはじめのところで行なった計算はそのままでは成り立たなくなる．しかし，ぼう大な数の分子が絶えず衝突をしているために，ある分子が速度を $\boldsymbol{v}$ から $\boldsymbol{v}'$ に変えたのとほとんど同じ瞬間に，その近くで逆に速度を $\boldsymbol{v}'$ から $\boldsymbol{v}$ に変える分子も存在すると考えられる．このために，さきの議論は文字どおりには成り立たなくても，平均として，あるいは全体としてみれば，成り立っていると考えてよい.

§5. ファン・デル・ワールスの状態方程式

理想気体では分子はほとんど自由で，分子間の相互作用としては，熱平衡の状態が実現するのに必要な衝突を間接的に考えればよかった．実在の気体では分子間に弱い引力が作用していることが多いので，ボイル－シャルルの法則か

らのはずれが生じている．そのような場合の状態方程式を分子論的に導き出すことは容易でない．

分子間の力を多少なりとも考慮に入れ，実在の気体へ一歩近づけた近似的な状態方程式としてよく知られているものに，**ファン・デル・ワールス**(van der Waals)**の状態方程式**というのがある．まず分子は壁に衝突するときに分子間の引力でうしろへ引かれているので，分子間力のない理想気体のときよりは速さが遅くなっているであろう．したがって，測られる圧力は理想気体のときより若干少なくなっているにちがいない．そこで，実在気体の圧力 p にいくらか正の補正を加えたものが理想気体の圧力に対応するとみてよいであろう．そのような補正は，密度が大きくて分子間の平均距離の近いときほど大きいであろうから，密度のかわりに1モルの体積 v を用いて，a/v^2 と表す．a は気体の種類によってきまる定数であると考える．理想気体1モルの場合の $pv=RT$ の p を，$p+a/v^2$ でおきかえるのである．

分子は一定の大きさをもつ．したがって近距離では反ぱつする．このことを取り入れるために，分子が自由に飛びまわれる空間が v よりは小さくなっていると考え，理想気体のときの v を $v-b$ でおきかえる．b も気体の種類によってきまっている定数とみなすのである．以上によって

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \quad (1\text{ モル}) \tag{5•1}$$

としたのが，ファン・デル・ワールスの状態方程式である．n モルなら

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \tag{5•2}$$

となる．

(5•1)をいろいろな T の値に対する p と v のグラフで表すと図5•1のようになる．T が十分大きいときには理想気体の場合の直角双曲線と大差のない単調な曲線が得られるが，$T=T_c\equiv 8a/27\,Rb$ を境としてそれ以下の温度では極小と極大をもつようになる．これをつぎのように解釈する．

気体を液化するには圧縮すればよいが，気体によってきまったある一定温度

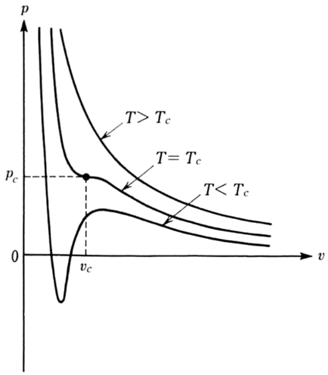


図 5•1

以下でないと液化は不可能である．この境目の温度を**臨界温度**とか**臨界点**という．T_c はこの臨界温度を表していると解釈する．T_c 以下では曲線がそのままでは実際の p と v の関係にならない．このときは図 5•2 のように水平線を引かねばならない．この水平線は，図の 2 つの斜線部分の面積が等しくなるように引く(理由については 134 頁を参照)．実現するのは図の太線である．G より右は気体，L より左は液体の状態を表し，LG 間は気体と液体が共存する状態であると考えるのである．G→L は圧縮で気体が液化してゆく過程に対応し，この間は圧力は一定である．L より左の曲線は極めて急こう配であるが，これは，強い圧力を加えても体積がほとんど変化しない液体状態を示しているからであると考える．

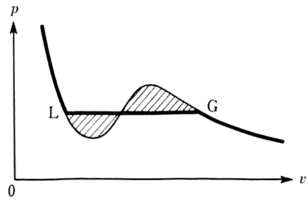


図 5•2

表5•1 ファン・デル・ワールス定数

気体	a (気圧cm^6/mol^2)	b (cm^3/mol)
He	0.03415×10^6	23.71
Ne	0.2120 〃	17.0
H_2	0.2446 〃	26.61
A	1.301 〃	30.22
N_2	1.346 〃	38.52
O_2	1.361 〃	32.58
CO	1.486 〃	39.87
CO_2	3.959 〃	42.69
N_2O	3.788 〃	44.18
H_2O	5.468 〃	30.52

以上のように，(5•1)式は気体状態と液体状態の両方を表している，と一応は考えられる．しかし，このように簡単な式にそこまで期待するのは無理であって，定性的にはともかく，定量的な議論をして実験とくらべることができるほどよい近似にはなっていない．

§6. 圧縮率と熱膨張率

一般に状態方程式は，p と V と T のあいだの関係式で，式(1•1)のように書いてもよいが，これを V について解いて

$$V = V(p, T) \tag{6•1}$$

と表すこともできる．右辺は $F(p, T)$ などと書くべきであろうが，記号 F はあとで自由エネルギーに使うためにも紛らわしいから避けたいのと，いちいち関数であることを f だの F だので表していると記号が足りなくなってしまうので，このように表すことにする．V を p と T の関数として表した式(理想気体の場合なら $V=nRT/p$)という意味である．

いま圧力を p から $p+\mathrm{d}p$ に，温度を T から $T+\mathrm{d}T$ に変化させたとすると，それによる V の微小変化 $\mathrm{d}V$ は

$$\mathrm{d}V = V(p+\mathrm{d}p, T+\mathrm{d}T)-V(p, T)$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T \tag{6•2}$$

と表せる．ところが

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{6•3}$$

は，温度一定で圧力を増したときの体積変化の割合いを表すから，**等温圧縮率**と呼ばれる実測可能な量である．また

$$\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{6•4}$$

は圧力一定のもとで温度を変えたときの体積変化の割合いであって**体膨張率**にほかならない．これも測定してきめることができる量である．

ところで，この物質の体積を一定($\mathrm{d}V=0$)に保ったまま温度を上げたら，圧力はどう変化するであろうか．それには(6•2)式で $\mathrm{d}V=0$ とした式

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

をつくり，これから $\mathrm{d}p$ と $\mathrm{d}T$ の比を求めればよい．

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (\mathrm{d}V=0)$$

この式の左辺は$(\partial p/\partial T)_V$ と書くべき量であるから

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{6•5}$$

と記した方がよい．これを κ と β を使って表すと

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \tag{6•6}$$

となる．β と κ の測定値がわかっていれば，体積一定のまま温度を上げたときにどのように圧力が増すかがこの式から求められることになる．

第2章　熱力学の第1法則

§7. 熱力学の第1法則

状態を変化させるには，圧縮や膨張のような力学的手段を用いるやり方がある．p や V の変化がこれによっておこることは明らかであるが，一般には同時に温度も変化する．温度 T を変える最も直接的な方法は，言うまでもなく加熱と冷却である．このとき，物体に**熱**が加えられたとか，物体から**熱**を奪ったと表現するわけである．熱の正体が§3で扱ったような不規則なミクロの運動エネルギーであることがわかるまでには長い歴史があった*．熱を**カロリック**という物質的なものとみなす説は，長い間信じられてきた有力な考えであったが，1850年頃にエネルギー保存則の出現とともに姿を消した．熱を加えるということは，ミクロの力学的エネルギーを加えることにほかならない．熱はエネルギー授受のときの一つの形態であることがわかったのである．

圧縮とか攪拌は外から仕事を加える手段である．有名なジュール(James Prescott Joule, 1818–89)の実験では，おもりの重力で水を攪拌し，マクロの流れが静まったときに水の温度がどれだけ上昇したかを測って，仕事と熱の換算率である**熱の仕事当量**を決定した．現在用いられているその値は

$$J = 4.1860\ \mathrm{J/cal} \tag{7·1}$$

---

* 熱学の歴史で，最近の研究結果まで含めた手頃のものとして，島尾永康編著『科学の歴史』(創元新書，1978年)の第8章(松尾幸季氏執筆)をすすめる．

である.

このようにいろいろな手段でエネルギーを与えたり奪ったりするが，マクロの力学的エネルギーを考えなくてもよい状態だけを扱うのであるから，増減するのは物体がその内部に別の形で保有するエネルギーである．これを**内部エネルギー**と呼び，U という文字で表すことにする．U は p, V, T と同様な状態量であって，状態がきまれば一意的にきまる．したがって p, V, T のうちの２つの関数として表すことができる.

いま，考えている系が状態Aから状態Bに変化したとき，この系に外から加えられた仕事を W，熱量を Q とすると，$W+Q$ だけ系のもつ内部エネルギーは増加していなければならない，というのが熱まで含めたエネルギー保存則である．これを**熱力学の第１法則**という．式で記せば

$$U_{\mathrm{B}}-U_{\mathrm{A}} = W+Q \tag{7・2}$$

である．A→B をどのように行なうかによって，W や Q は異ってくるが，A と B がきまっていれば $U_{\mathrm{B}}-U_{\mathrm{A}}$ もきまるから，W と Q の和は変化の経路によらない．例えば，水の温度を上げるのに，攪拌してもよいし，加熱してもよい．したがって，温度の高い水は低い水よりも「仕事を余分にもっている」とか「熱を余計にもっている」という言い方は意味がない．つまり，仕事や熱は状態量ではない．エネルギー出入の形態にすぎないのである.

したがって，「水を攪拌したら熱が何カロリー発生した」とか「摩擦によって何カロリーの熱を生じた」というような表現も，厳密に言うと，正しくない．本当は「水を攪拌したら，何カロリーの熱を加えたのと同じだけ温度が上がった」というように言わなければならない.

AとBが同じ状態の場合，つまり系の状態をいろいろに変化させた挙句，もとに戻すような過程のことを，**サイクル**あるいは**循環過程**と呼ぶ．このときには(7・2)は

$$W+Q = 0 \qquad (\text{サイクルの場合}) \tag{7・3}$$

となる.

周期的に動いて外部に仕事を行ない($W<0$)，しかも外から燃料によるエネ

ルギー補給をしないですむ($Q=0$)ような機械ができればさぞ便利であろう，と考えて，多くの人が努力を傾けた．このような機械を**第1種の永久機関**という．そういう都合のいい機械は実現不可能である，と主張しているのが熱力学の第1法則である．

§8. 準静的過程

物理学では，時間とか空間などを細かく分けて，そこに微小な部分について成り立つ簡単な法則を適用し，それを合計(積分)して有限な範囲に関する結果を求める，というやり方が常套手段である．例えば，速度vが時間とともに変化する場合には，時間を細分し，微小時間 $\mathrm{d}t$ について成り立つ(動いた距離)＝(速さ)×(時間)という簡単な関係を適用し，それを積分して$\int v(t)\,\mathrm{d}t$ によって有限時間の移動距離を計算する．

同様なことを熱力学的な過程にも適用する．つまり，微小変化を積分して有限な変化を計算する．そこで，微小変化に(7•2)式を適用することを考える．左辺は U の微小変化であるから $\mathrm{d}U$ と書いてよい．ところが右辺を $\mathrm{d}W+\mathrm{d}Q$ と書くのは適切でない．なぜなら $\mathrm{d}x$ という記号は x という量の微小「変化」を表すのであるが，微小な仕事とか熱量というのはそういう量ではないからである．仕事や熱量は状態量ではないから，もっている仕事や熱量が少し増したとか減ったとか言う表現は正しくない．しかし微小量であることは明示したいので，本書では，$\mathrm{d}'W, \mathrm{d}'Q$ という記号を使うことにする．そうすると

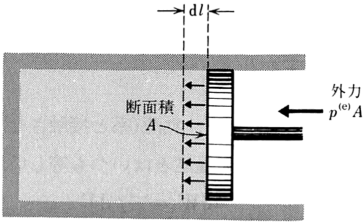
$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'W+\mathrm{d}'Q \tag{8•1}$$

というのがこの場合の第1法則の表現である．仕事が外からの圧力 $p^{(\mathrm{e})}$ による圧縮ならば，それによる体積の変化を $\mathrm{d}V$ として

$$\mathrm{d}'W = -p^{(\mathrm{e})}\mathrm{d}V$$

と書けることは容易にわかる(図8•1参照)．

ところがこの $p^{(\mathrm{e})}$ は圧縮を始めるときには系の圧力より大きく，圧縮を終える直前には系の圧力より小さくしなくてはならないから，動かし方によっていろいろな値をとりうる．同じようなことは重力場で物を持ち上げるような場合



$$d'W = p^{(e)}A\,dl = -p^{(e)}\,dV$$

図8・1

にもあって，上げはじめには重力よりやや大きめの力を上向きに加え，最後には力を少し抜くわけである．そのような実際の力で仕事を計算するかわりに，重力との差を無限に小さくして常に上向きに mg の力を加えているとして計算しても結果は同じである．それではいつも釣り合ってしまうから，実際にそんなことをしたら持ち上げるのに無限に時間がかかることになるが，計算上はそうすると便利である．

熱力学でも同様に，常に外力と系の圧力とが釣り合っているような過程を考えて計算するのが普通である．力学の場合以上にこれが便利なのは，そのようにゆっくりした変化ならば，その途中のすべての時点で系の内部は熱平衡状態にあって，p とか V とか T のような状態量で変化の経路を指定することが可能になるという点である．もし圧縮や加熱を乱暴にやると，系内の場所によって圧力や温度に違いを生じ，全体をひとつの p や T で指定することは不可能になってしまう．そこで，いつも熱平衡状態を保ちながら無限にゆっくり変化させるという理想化を行なうこととし，これを**準静的過程**と呼ぶ．朝永振一郎先生の表現* を借用すると「じわじわと変化させる」というわかりやすい言い方になる．

* 朝永振一郎『物理学とは何だろうか 上』(岩波新書，1979)．

§9.　定積変化と定圧変化

準静的な変化では，外圧と内圧，熱源(系と接触させて熱を加えたり冷やしたりする外部の系)の温度と系の温度とはいつも等しい．そのとき

$$d'W = -p\,dV \tag{9・1}$$

$$d'Q = C\,dT \tag{9・2}$$

と書くことができる．C は系の**熱容量**であり，系が物質1モルならば**モル比熱**ということになる．

いま気体あるいは液体の一定量を考え，これに $d'Q$ だけの微小熱量を加え，それによって温度が dT だけ上がったとする．第1法則により

$$d'Q = dU + p\,dV$$

であるから，これを dT で割れば $C = d'Q/dT$ が得られそうであるが，これだけでは条件不足である．固体なら $p\,dV=0$ とみなしてよいことが多いが，気体は圧力によって容易に体積が変わるから，体積一定の容器に密閉したまま加熱したか，圧力一定で加熱したかで話が大分違ってくる．体積一定ならば $dV=0$ であるから $d'Q=dU$ となり，これを dT で割ったものは

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{9・3}$$

と書くべきである．C_V は**定積熱容量**あるいは(物質が1モルならば)**定積モル比熱**である．右辺の意味は明らかであろう．状態量 U を T と V で表しておいて，T で偏微分したものである．

圧力一定で加熱すると，温度と体積の両方が変化する．T と V が変化するときの $U(T, V)$ の変化は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

で計算されるが，(9・3)式を用いるとこれは

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

と表される．これを $d'Q=dU+pdV$ に入れると

$$d'Q = C_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV \tag{9•4}$$

が得られる．この式は任意の微小変化 dT, dV に対して成立する．ここで等圧変化であるという条件を入れると，それによって dT と dV の比が定まってくる．状態方程式から $V=V(p,T)$ を求めたとすると

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

となるが，等圧変化では $dp=0$ なので，dV と dT の比は

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

によってきまるからである．これを(9•4)に入れると

$$d'Q = C_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \qquad (\text{等圧変化})$$

が得られるから，両辺を dT で割ってやれば

$$C_p = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \tag{9•5}$$

によって**定圧熱容量**ないし**定圧モル比熱**が与えられることがわかる．式(6•4)で定義された体膨張率 β を用いると，これは

$$C_p = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \beta V \tag{9•6}$$

となる．

(9•3)と(9•6)から

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V & (9•7) \\ \left(\dfrac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \dfrac{1}{\beta V} (C_p - C_V) - p & (9•8) \end{cases}$$

を得るが，これらの式の右辺の量はすべて測定可能なものばかりである．それらを測定によって求め，T と V の関数として表すことができたとすると，それを積分することによって $U(T,V)$ を定めることができる．ただし付加定数だ

けの不定さは当然残る.

以上の議論は「厳密」であって, 何も近似やモデル化のようなことは行なっていない. これがさきに述べた現象論的熱力学の特色である.

圧力一定の変化の場合には

$$H = U + pV \tag{9•9}$$

で定義される状態量の**エンタルピー**というものを用いると便利である. H の微小変化は

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

と書けるが, 定圧変化では $\mathrm{d}p=0$ であるから右辺の第3項はなくなり

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}'Q \qquad (定圧変化) \tag{9•10}$$

となる. したがって, これを $\mathrm{d}T$ で割れば

$$C_p = \left(\frac{\mathrm{d}'Q}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{9•11}$$

ということになる. p と T で状態を指定することにして H を $H(p, T)$ のように表しておけば, それを T で偏微分すれば直ちに C_p が得られるのである.

§10. 理想気体の比熱

前節で比熱の議論をしたから, 理想気体の比熱について考えることにしよう. n モルを考えることにすると, 分子の数はアボガドロ数 N_0 の n 倍に等しい. まず単原子分子の場合を取り上げよう. 1個の分子の自由度は3であるから, 気体全体の自由度は $3nN_0$ である. この気体が温度 T の熱平衡状態にあるとすると, エネルギー等分配則により各自由度ごとに平均運動エネルギーが $kT/2$ になっているのであるから, 気体全体のエネルギー(内部エネルギー)は

$$U = \frac{kT}{2} \times 3nN_0 = \frac{3n}{2}RT \qquad (単原子分子気体) \tag{10•1}$$

である. 分子間に力が作用していないのが理想気体であるから, 位置エネルギーは存在しない.

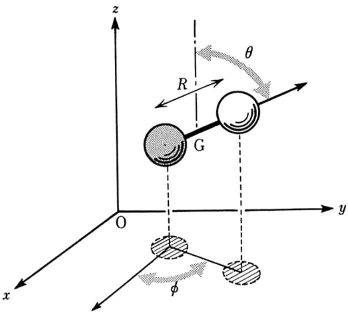


図 10・1

つぎは2原子分子気体を考えよう．1個の2原子分子の運動を記述するには，重心の座標 X, Y, Z と，分子軸の方向をきめる2つの角 θ, ϕ と，2原子間の距離 R_n の合計6個の変数を用いると便利である．したがって自由度は6である．ところが R_n の変化，つまり2原子分子の振動，をおこさせるには，一定値以上のエネルギーを必要とし*，その値は常温($T \sim 300$)の kT よりはかなり大きいため，分子同士や分子と壁の衝突くらいでは振動は生じない．したがって R_n の値は一定値に固定されてしまっている，と考えたほうが実際に近い．このため，$T \sim 300$ 程度では2原子分子の自由度は5とみなしてよい．ゆえに，n モルの自由度は $5nN_0$ であり，これにエネルギー等分配則を適用すると

$$U = \frac{5n}{2}RT \qquad (\text{常温の2原子分子気体}) \qquad (10\cdot2)$$

となる．θ と ϕ の変化は分子の回転を表すが，これも運動エネルギーだけで位置エネルギーをもたないからである．

もっと高温になって振動も可能になると，その運動エネルギーとして $kT/2$ が分配されるようになる．単振動では運動エネルギーの平均値は位置エネルギーの平均値に等しい．したがって，振動がもつ平均のエネルギーは $kT/2$ の2倍の kT である．ゆえに高温では

* これは量子論によって説明される効果である．

$$U = \frac{7n}{2}RT \qquad \text{(高温の 2 原子分子気体)} \qquad (10\cdot3)$$

となっている．

3原子以上の多原子分子気体の場合，振動がおこらない程度の温度では分子は剛体のように振舞うから，自由度は6である*．ゆえにnモルの内部エネルギーは

$$U = 3nRT \qquad \text{(常温の多原子分子気体)} \qquad (10\cdot4)$$

ということになる．

上記のどの場合にも，Uは絶対温度Tに比例し，nN_0個の分子がどれだけの体積Vのなかを飛びまわっているかには無関係である．つまりUをTとVの関数で表すと，Tだけの関数となりVによらない．これを**ジュールの法則**といい，ジュールが実験で確かめた理想気体の特性である．

この特性を用いると，理想気体では$C_p = C_V + nR$という関係が成り立つことが，つぎのようにして証明される．UはVによらないので

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

の右辺の第2項は消え，第1項は(9•3)式によって$C_V\mathrm{d}T$と書かれるから

$$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T \qquad \text{(理想気体)} \qquad (10\cdot5)$$

が成り立つ．これを$\mathrm{d}'Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$に入れ，$pV = nRT$を利用して変形すると

$$\begin{aligned}\mathrm{d}'Q &= C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V \\ &= C_V\mathrm{d}T + \mathrm{d}(pV) - V\mathrm{d}p \\ &= C_V\mathrm{d}T + nR\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p \\ &= (C_V + nR)\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p\end{aligned}$$

が得られるが，C_pは$\mathrm{d}p=0$のときの$\mathrm{d}'Q$と$\mathrm{d}T$の比であるから，この式で$\mathrm{d}p=0$とおいてから両辺を$\mathrm{d}T$で割ることによって

$$C_p = C_V + nR \qquad \text{(理想気体 } n \text{ モル)} \qquad (10\cdot6)$$

が示される．これを**マイヤーの関係式**という．

---

* CO_2のような直線状分子では，2原子分子と同様に，分子軸のまわりの回転のエネルギーがないから，自由度は5である．

理想気体のもう一つの性質として C_p(したがって C_V)が一定である，という性質をつけ加えることがある．(10•1)～(10•4)式から(9•3)式に従って C_V を求めれば，1モルにつき(n モルならこれの n 倍)

$$C_V = \begin{cases} \frac{3}{2}R & \text{(単原子分子気体)} \\ \frac{5}{2}R & \text{(常温の 2 原子分子気体)} \\ \frac{7}{2}R & \text{(高温の 2 原子分子気体)} \\ 3R & \text{(常温の多原子分子気体)} \end{cases} \tag{10•7}$$

となることがわかる．常温で液化しにくいような気体では，相当広い温度範囲で比熱が一定であることが，実験的に確かめられ，**ルニョーの法則**と呼ばれている．このことは，われわれの分子論的モデルが相当よい近似になっていることを示すものと解釈されよう．

(10•7)と，(10•6)で $n=1$ としたものとから，C_p と C_V の比が

表 10•1　1気圧におけるモル比熱と比熱比

気体	温度(°C)	C_p(cal/K•mol)	γ
Ar	15	5.00	1.66
He	−180	4.99	1.67
H_2	0	6.83	1.410
	100	6.91	1.404
	400	7.12	1.39
CO	15	6.95	1.404
N_2	16	6.92	1.405
	100	6.95	1.402
O_2	16	7.05	1.396
	100	7.06	1.393
H_2O	100	8.08	1.33
	400	7.94	1.34

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \begin{cases} \dfrac{5}{3} & \text{(単原子分子気体)} \\ \dfrac{7}{5} & \text{(常温の 2 原子分子気体)} \\ \dfrac{9}{7} & \text{(高温の 2 原子分子気体)} \\ \dfrac{4}{3} & \text{(常温の多原子分子気体)} \end{cases}$$

となることが導かれる．実験値のいくつかを表に示す．

§11．気体の断熱変化

定積変化，定圧変化とならんで重要なものに**断熱変化**がある．話を具体的にするために，理想気体について考えることにしよう．理想気体では(10•5)式が成立するので

$$d'Q = C_V dT + p dV = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV \quad \text{(理想気体)} \qquad (11\cdot1)$$

となるが，断熱変化では $d'Q = 0$ であるから

$$C_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

が得られる．マイヤーの関係式(10•6)を使うと nR は $C_p - C_V$ で置きかえられる．さらに全体を T で割ると

$$C_V \frac{dT}{T} + (C_p - C_V)\frac{dV}{V} = 0$$

を得る．各項を C_V で割り，$C_p/C_V = \gamma$ と記すと

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0$$

となるから，γ が定数とすると，これを積分して

$$\log T + (\gamma - 1)\log V = \text{定数}$$

すなわち

$$TV^{\gamma-1} = 一定 \quad (気体の断熱変化) \tag{11・2}$$

という関係が，断熱変化をする理想気体の T と V の間に成り立っていることがわかる．$T=pV/nR$ を入れればこの式は

$$pV^{\gamma} = 一定 \quad (気体の断熱変化) \tag{11.3}$$

という p と V の関係に変形される．

理想気体が断熱膨張で体積が V_1 から V_2 に変化するとき，外に対して行なう仕事を求めてみよう．この間 $pV^{\gamma}=p_1V_1{}^{\gamma}=p_2V_2{}^{\gamma}$ となっているから

$$\begin{aligned}
外へする仕事 &= \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V \\
&= \int_{V_1}^{V_2} p_1V_1{}^{\gamma}\frac{\mathrm{d}V}{V^{\gamma}} \\
&= p_1V_1{}^{\gamma}\frac{V_1{}^{1-\gamma}-V_2{}^{1-\gamma}}{\gamma-1} \\
&= \frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1-p_2V_2) \qquad (\because \quad p_1V_1{}^{\gamma}=p_2V_2{}^{\gamma}) \\
&= \frac{nR}{\gamma-1}(T_1-T_2) \\
&= C_V(T_1-T_2) \qquad (\because \quad nR=C_p-C_V)
\end{aligned}$$

膨張では $V_2>V_1$ なのでこの値は正であり，したがって $T_1>T_2$ となることがわかる．熱の補給なしに外へ仕事をするから，気体の内部エネルギー(T に比例)は減少する．したがって温度は下がるというわけである．

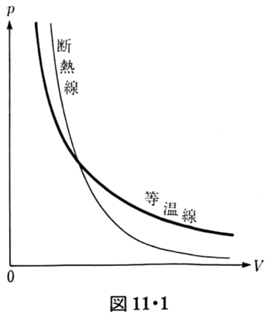


図 11・1

圧縮では逆に $V_2 < V_1$ であるから，温度は上昇する．

比熱の比 γ は 1 より大きいから，V を横軸，p を縦軸にとって断熱変化 pV^γ ＝一定　のグラフをかくと，その曲線(**断熱線**という)は等温変化 pV＝一定を表す双曲線(**等温線**)よりもこう配が急になる．これは，断熱変化では上記のように温度変化が生じるためである．その結果，同じ気体を同じだけ圧縮するのでも，等温圧縮よりも断熱圧縮のときの方が大きな圧力を必要とする，つまり体積弾性率が大きい．それを調べるには，pV^γ＝一定　から得られる

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= (p+\mathrm{d}p)(V+\mathrm{d}V)^\gamma \\ &= pV^\gamma\left(1+\frac{\mathrm{d}p}{p}\right)\left(1+\frac{\mathrm{d}V}{V}\right)^\gamma \\ &\fallingdotseq pV^\gamma\left(1+\frac{\mathrm{d}p}{p}\right)\left(1+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}\right) \\ &\fallingdotseq pV^\gamma\left(1+\frac{\mathrm{d}p}{p}+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}\right) \end{aligned}$$

$$\therefore \qquad \frac{\mathrm{d}p}{p}+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}=0$$

を用いて体積弾性率を求めてみると

$$k_{\mathrm{ad}} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{断熱}} = \gamma p \tag{11・4}$$

となることがわかるから，等温変化の場合の体積弾性率 p(15 頁の $\kappa=1/p$ の逆数)の γ 倍になっている．音速を計算するときには $k_{\mathrm{ad}}=\gamma p$ を使用すると実測とよく一致した結果がえられる．

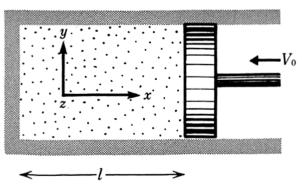


図 11・2

単原子分子気体の場合を分子論的に扱ってみよう．図のようにピストン(完

全弾性の平面をもつとする)を速さ V_0 で動かして圧縮している場合を考える．分子の速さは V_0 よりずっと大きいとする．ピストンと1回衝突すると，分子の速度の x 成分の大きさは $2V_0$ だけ増加する．したがって運動エネルギーは

$$\frac{1}{2}m(v_x+2V_0)^2-\frac{1}{2}mv_x{}^2 \doteqdot 2mv_xV_0$$

だけ増す．短い時間 δt だけのあいだに分子はピストンと $(v_x/2l)\delta t$ 回だけ衝突するから，その間におけるエネルギーの増加高は分子1個あたり

$$\frac{v_x}{2l}\delta t\times 2mv_xV_0 = mv_x{}^2\frac{V_0\delta t}{l}$$

である．これは，分子同士の衝突により，y 方向や z 方向の運動エネルギーに等分配される．したがって，これによる気体の温度上昇の割合いは

$$\frac{\delta T}{T}=\frac{\sum mv_x{}^2\dfrac{V_0\delta t}{l}}{\sum\dfrac{1}{2}m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)} \qquad (\text{和は } N \text{ 個の分子についてとる})$$

$$=\frac{N\langle mv_x{}^2\rangle-\delta l/l}{N/2(\langle mv_x{}^2\rangle+\langle mv_y{}^2\rangle+\langle mv_z{}^2\rangle)} \qquad (-\delta l=V_0\delta t)$$

$$=-\frac{2}{3}\frac{\delta l}{l} \qquad (\because \langle mv_x{}^2\rangle=\langle mv_y{}^2\rangle=\langle mv_z{}^2\rangle)$$

となる．$\delta l/l$ は気体の体積変化の割合い $\delta V/V$ に等しいから

$$\frac{\delta T}{T}+\frac{2}{3}\frac{\delta V}{V}=0 \qquad (11\cdot5)$$

一方，単原子分子気体では $\gamma=5/3$ であるから，断熱変化のときの T と V の関係(11･2)は

$$TV^{2/3}=\text{一定}$$

と表される．そうすると，$TV^{2/3}=(T+\delta T)(V+\delta V)^{2/3}$ から容易に(11･5)が得られる．

ピストン表面を弾性的な平面として，上記のように断熱変化を矛盾なく説明できることがわかった．この仮定は勿論ひとつのモデルであるが，断熱壁の性質を(平均として)正しく表していると言える．分子はこの壁で反射するときに

エネルギーをもらったが，これはピストンから気体がしてもらう「仕事」に対応している．つまり，このように「規則的」なエネルギーのやりとりは，ミクロにおこっていても，熱のやりとりではないのである．§3でみたような，分子ごとに正であったり負であったりするような，不規則で統計的なエネルギーのやりとりが熱の伝導である．それがない，ということが断熱的という意味であることが，これでわかると思う．実際の断熱材はどんな物質で，それがどんな機構で断熱的にふるまうのか，ということはまた難しい問題である．

第3章　熱力学の第2法則

§12. カルノー・サイクル

第1種の永久機関が不可能ならば，熱を用いてなるべくたくさんの仕事を得るのにはどうすればよいか，ということが当然つぎの課題になる．火力を用いた熱機関が多方面で利用されるようになっていながら，この問題に対する理論らしいものがほとんどなかったときに，これに鋭い考察を加えたのはフランス人のカルノー(Sadi Carnot, 1796-1832)であった．彼は1824年に『火の動力およびこの動力を発生させるに適した機関についての考察』と題する論文を書き，熱は温度の高い物体から低い物体へ移動するときに動力をつくり出すこと，その効率は両物体の温度できまることを示した．このときカルノーはまだ熱をカロリックという物質として扱っていたが*，その点を除けばこの考察は完璧と言えるものであった．カルノーの考えは，10年のちにクラペイロン(Benoit Clapeyron, 1799-1864)が解説を書いて紹介してから世に知られるようになったという．

nモルの理想気体を用いたサイクルで熱を仕事に変えることを考える．このときの理想気体のような物質を**作業物質**と呼ぶ．大ざっぱにいうと，高温にして強い圧力で膨張させ，冷やして弱い圧力にしてもとの体積に戻す，というサイクルをくり返せばよいわけである．そのために，温度T_2の高温熱源と温度

* カルノーはこの直後にカロリック説を捨てて熱運動説を採用していることがわかっている．

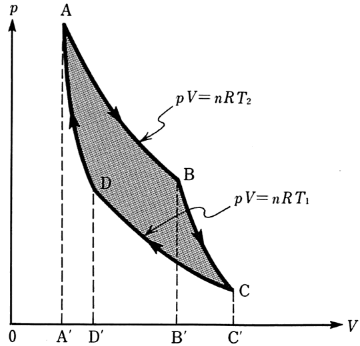


図 12•1 カルノー・サイクル

T_1 の低温熱源を用意する．変化はすべて準静的に行なわせる．

そうすると，気体が熱源と接触して熱の授受をするときには，気体の温度と熱源の温度は等しくなっていなければならない．気体の変化をわかりやすく見るには，クラペイロンに従って図 12•1 のような p-V 図で考えるとよい．

① まず図の A 点(圧力 p_A，体積 V_A，温度 T_2)から出発する．この状態の気体を高温熱源と接触させながら B 点まで膨張させる．等温膨張であるから，理想気体の内部エネルギー $U(T_2)$ は変化しない．しかし気体は外に対して

$$W_{AB} \equiv \int_A^B p\,dV = nRT_2 \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_2 \log\frac{V_B}{V_A}\,(>0) \qquad (12\cdot1)$$

だけの仕事をする．したがって，第1法則により，この仕事と等量だけのエネルギーを熱として高温熱源から受け取っているはずである．それを Q_2 とする．

$$Q_2 = W_{AB} = nRT_2 \log\frac{V_B}{V_A} \qquad (12\cdot2)$$

である．仕事 W_{AB} が曲線 AB と 3 直線 BB′, A′B′, AA′ で囲まれた部分の面積に等しいことは，積分の定義から明らかであろう．

② つぎの B→C は断熱膨張である．この変化は

$$pV^\gamma = K_{BC}(= p_B V_B{}^\gamma = p_C V_C{}^\gamma)$$

に従うから，外へする仕事は §11 で計算したように

$$W_{\mathrm{BC}} = \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} p\,\mathrm{d}V = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \ (>0) \tag{12·3}$$

で与えられ，図 12•1 で BC, CC′, B′C′, BB′ に囲まれた面積に等しい．この断熱膨張で温度が T_1 に下がった気体を，今度は低温熱源に接触させる．

③　C→D は温度 T_1 で行なう等温圧縮である．気体は外（ピストン）から

$$W_{\mathrm{CD}} = -\int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{D}} p\,\mathrm{d}V = nRT_1 \log \frac{V_{\mathrm{C}}}{V_{\mathrm{D}}} \ (>0) \tag{12·4}$$

だけの仕事をしてもらうが，温度一定で U は不変だからこれと等量の

$$Q_1 = W_{\mathrm{CD}} = nRT_1 \log \frac{V_{\mathrm{C}}}{V_{\mathrm{D}}} \tag{12·5}$$

だけの熱量を低温熱源へ放出する．

④　最後の過程 D→A は断熱圧縮である．気体は外から仕事

$$W_{\mathrm{DA}} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \ (>0) \tag{12·6}$$

を受けとり，温度は T_2 に上がる．

以上を総決算すると，気体が外へする仕事は

$$\begin{aligned} W &= W_{\mathrm{AB}} + W_{\mathrm{BC}} - W_{\mathrm{CD}} - W_{\mathrm{DA}} \\ &= nRT_2 \log \frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{A}}} - nRT_1 \log \frac{V_{\mathrm{C}}}{V_{\mathrm{D}}} \end{aligned}$$

となることがわかるが，

$$p_{\mathrm{A}} V_{\mathrm{A}} = p_{\mathrm{B}} V_{\mathrm{B}}, \quad p_{\mathrm{B}} V_{\mathrm{B}}^{\gamma} = p_{\mathrm{C}} V_{\mathrm{C}}^{\gamma}$$
$$p_{\mathrm{C}} V_{\mathrm{C}} = p_{\mathrm{D}} V_{\mathrm{D}}, \quad p_{\mathrm{D}} V_{\mathrm{D}}^{\gamma} = p_{\mathrm{A}} V_{\mathrm{A}}^{\gamma}$$

という関係を利用すると

$$\frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{A}}} = \frac{V_{\mathrm{C}}}{V_{\mathrm{D}}} \tag{12·7}$$

が容易に導かれるから

$$W = nR(T_2 - T_1) \log \frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{A}}} \tag{12·8}$$

とまとめられる．これは ABCD が囲む面積に等しい．

$$W = Q_2 - Q_1 \tag{12·9}$$

も明らかである．また，(12•2)，(12•5)と(12•7)から，Q_2とQ_1の比はT_2とT_1の比に等しく，したがって両熱源の温度とそれがやりとりする熱量の間に

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2} \tag{12•10}$$

という関係のあることがわかる．これを**クラウジウスの関係式**という．

(12•10)と(12•9)から，高温熱源の供給する熱量のうちのどれだけが仕事として活用されるかを表す**効率**が

$$\eta=\frac{W}{Q_2}=\frac{Q_2-Q_1}{Q_2}=\frac{T_2-T_1}{T_2}(<1) \tag{12•11}$$

のように両熱源の温度だけで表されることが導かれる．

カルノー・サイクルは変化がすべて準静的なので，一歩一歩全部逆向きにたどることも可能である．そのように逆運転するとこれは一種の冷凍機(あるいは熱ポンプ)になることが容易にわかるであろう．

§13. 熱放射とそのカルノー・サイクル

理想気体ばかり扱っているのも気がきかないから，少しちがう「物質」(?)として，熱放射を考えてみよう．密閉した箱の中を真空にしておき，箱の内壁の温度をTにする．赤熱とか白熱のように高温にした固体や液体が光を出すことは周知のとおりであるが，それほど高温でなくても固体や液体は電磁波(放射)を出す．どういう波長の波をどの位の割合で出すかは温度によってきまり，低温では波長の長い波しか出さないので目には見えないが，温度が上がるほど，短波長の波をも出すようになるので，赤熱や白熱の状態になるのである．そこで，密閉した箱の中は，箱の温度Tに対応した波長分布の電磁波で充満し，壁面からの放出と吸収が釣り合った状態になる．このとき，箱と電磁波の集まりは熱平衡になったと考えられる．このときの箱内の電磁波の集まりを，温度Tの**熱放射**と呼ぶ．

熱という形の不規則なエネルギーのやりとりは，高温側から低温側へ向かう．

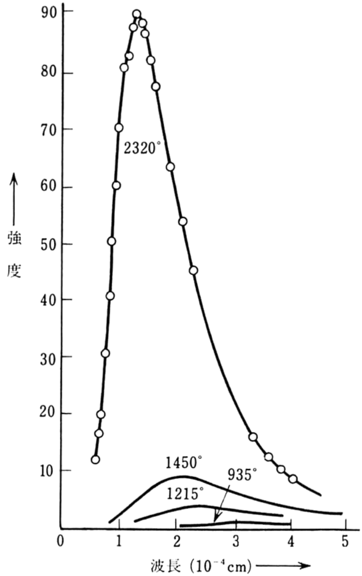


図 13・1

壁と放射があって，壁がエネルギーを吸収しているなら，放射のほうが高温であり，逆ならば壁のほうが高温である．昼間の明るい光は太陽表面(約6000°C)の熱放射が到来したものであるから，地上の物体よりずっと「高温」である．あたってすぐやけどしないのは，エネルギーの密度が小さいからにすぎない．したがって，地上の物体は太陽光があたれば(一部反射するが)かなりの部分を吸収する．物体の温度が上がれば「ほてり」として感じられるほど放射量も増すが，太陽光と熱平衡というわけにはいかない．

夜になると地球表面やその上の物体よりも暗闇の電磁波のほうが「低温」になるから，宇宙空間へ赤外線としてエネルギーが放出される．昼間吸収する太陽エネルギーと夜間に放出する赤外線のエネルギーの量が等しくなるような温度に，地球表面はなっているので，ほぼ定常的な温度が保たれている．

さて，量子論によれば，電磁波は**光子**(**フォトン**)という名の「粒子」の集まりとみなしてよい．波長(可視光なら色)によって1粒のエネルギーは異るが，とにかく各光子はきまったエネルギー ε をもち，進行方向に ε/c という大きさの運動量をもつ*．速さはすべて光速 $c=3\times10^8$ m/s である．光子とふつうの粒子とのちがいは，エネルギーと運動量の関係のほかに，光子は数が不定で，できたり消えたりすることである．

以上をもとにして，熱放射という「光子の気体」の「分子運動論」をつくってみよう．

光子 i のエネルギーを ε_i，その速度成分を c_{ix}, c_{iy}, c_{iz} とする．運動量の大きさは ε_i/c であるから，その x 成分は $\varepsilon_i c_{ix}/c^2$ である．§4と同様に，箱は一辺の長さが l の立方体とし，壁は光子を完全反射する平面とする．1回の反射で x 軸に垂直な壁面の受ける力積は $|2\varepsilon_i c_{ix}/c^2|$ であり，単位時間にあたる回数は $|c_{ix}|/2l$ であるから，

$$pl^2 = \sum_i \frac{|c_{ix}|}{2l} \times \frac{2\varepsilon_i|c_{ix}|}{c^2}$$

ゆえに

$$pV = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{c^2} {c_{ix}}^2 \qquad (V = l^3 \text{ は箱の体積})$$

となる．光子の運動は全く不規則であるとすると，§4と同様にして

$$pV = \sum_i \varepsilon_i \frac{{c_{ix}}^2}{c^2} = \frac{1}{3}\sum_i \varepsilon_i = \frac{1}{3}U \tag{13•1}$$

が容易に導かれる**．

箱の中の放射のエネルギー U と温度 T の関係は

$$U = aT^4 V \tag{13•2}$$

で与えられることが知られている***．これを**シュテファン－ボルツマンの法則**といい，比例定数 a は

* ふつうの粒子では，エネルギーと運動量(mv)の関係は $\varepsilon=(mv)^2/2m$ であるが，光子では $\varepsilon=$(運動量の大きさ)$\times c$ である．

** ε の値が等しい光子についての和をまず考え，つぎにいろいろな ε について和をとるとせよ．

*** §23(70頁)参照.

$$a = 7.57\times10^{-16}\,\mathrm{J/m^3\cdot K^4}$$

という値をもつ．これと(13•1)とから，熱放射の状態方程式として

$$p = \frac{a}{3}T^4 \tag{13•3}$$

が得られる．

この状態方程式がふつうの気体のそれと違う点はVが含まれていないことであろう．つまりpとTは，どちらか一方を与えると他方はきまってしまうのである．例えばpを一定にしておいてエネルギーを加え，仮にUを2倍にしたとすると，それは体積Vが2倍になるだけであって，温度Tは変化しない．つまり$C_p=\infty$である！　そんなわけで，独立な状態変数の組としてとりうるのは，pとVまたはTとVであって，pとTは採用できない．このことは，光子ができたり消えたりする「粒子」であることに起因している．その説明は読者の演習にまかせるとしよう．

(13•3)式から，等温変化では圧力が一定であることはすぐわかる．

断熱変化を考えるには，$\mathrm{d}U=\mathrm{d}'Q-p\,\mathrm{d}V$から得られる

$$\mathrm{d}'Q = \mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V$$

に(13•2)と(13•3)を入れて

$$\begin{aligned}\mathrm{d}'Q &= \mathrm{d}(aT^4V)+\frac{a}{3}T^4\mathrm{d}V \\ &= 4aT^3V\mathrm{d}T+aT^4\mathrm{d}V+\frac{a}{3}T^4\mathrm{d}V \\ &= 4aT^3V\mathrm{d}T+\frac{4}{3}aT^4\mathrm{d}V \end{aligned} \tag{13•4}$$

と変形し，ここで$\mathrm{d}'Q=0$とおき，全体を$4aT^4V/3$で割れば

$$3\frac{\mathrm{d}T}{T}+\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

を得るから，積分して

$$T^3V = 一定 \quad (断熱変化) \tag{13•5}$$

という関係のあることがわかる．(13•3)と(13•5)からTを消去すれば

$$pV^{4/3} = 一定 \quad (断熱変化) \tag{13・6}$$

も求められる.

定積熱容量は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V \tag{13・7}$$

で与えられる.

p–V 図で表したカルノー・サイクルは図13・2のようになるから，理想気体

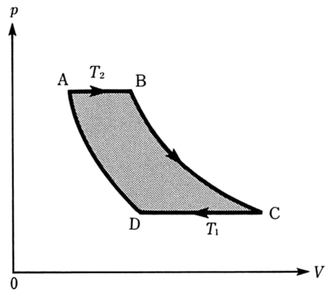


図 13・2

と同様の計算をすると，A→B で外にする仕事は

$$W_{AB} = \int_A^B p\,dV = \frac{aT_2^4}{3}(V_B - V_A),$$

このとき吸収する熱量は(13・4)で $T=T_2, dT=0$ とおいた式

$$d'Q = \frac{4}{3}aT_2^4 dV$$

を積分して

$$Q_2 \equiv Q_{AB} = \frac{4}{3}aT_2^4\int_A^B dV = \frac{4}{3}aT_2^4(V_B - V_A)$$

となることがわかる．このときの U の変化は

$$U_B - U_A = Q_{AB} - W_{AB} = aT_2^4(V_B - V_A)$$

であるが，これは(13・2)から直接求めたものと当然ながら一致する.

(13・6)と(13・3)とを用いれば，§12のときと同様にして B→C で外にする仕

事は計算されるが，(13•2)と第1法則から求めてもすぐわかるように

$$W_{BC}=aT_2{}^4V_B-aT_1{}^4V_C$$

である．C→D, D→A についても同様に計算され，効率の式は

$$\eta=\frac{T_2{}^4(V_B-V_A)-T_1{}^4(V_C-V_D)}{T_2{}^4(V_B-V_A)}$$

となるが，A↔D, B↔C が断熱変化で結ばれているので(13•5)によって

$$T_2{}^3V_A=T_1{}^3V_D,\quad T_2{}^3V_B=T_1{}^3V_C\qquad\therefore\frac{V_A}{V_B}=\frac{V_D}{V_C}$$

が成り立つことを利用すれば，(12•11)と全く同様に

$$\eta=\frac{Q_2-Q_1}{Q_2}=\frac{T_2-T_1}{T_2}\tag{13•8}$$

となることを示すのは難しくない．これから直ちにクラウジウスの関係式(12•10)も出る．

§14. 熱力学の第2法則

熱力学の第1法則は，エネルギーを無からつくり出すような永久機関は存在しえないと主張する．しかし，総量さえ変えなければ，エネルギーをいろいろの形にかってに変えうるという可能性を否定してはいない．たしかに仕事を熱に変えることはいつでもできる．攪拌とか摩擦とか，仕事で発電機をまわして生じた電流をジュール熱にするとか，方法はいろいろ考えられる．しかしその逆に，熱を全部仕事に変えられるかというと，そうはいかない．自動車は熱い排気ガスをまき散らすし，原子力発電所は海に熱を捨てて問題をおこしている．実際上は困難だが，カルノー・サイクルを熱機関として使ったとすると，高温熱源から補給した熱量 Q_2 のうちの一部しか仕事に変換できず，残り Q_1 は低温熱源の方へ捨てている．このような「無駄」を何とかしてなくし，効率100% の熱機関はできないものであろうか．それができたとしても，第1法則には反しないではないか．

「熱を全部仕事に変える」ということだけなら不可能ではない．理想気体を

用いたカルノー・サイクルのうちの等温膨張過程では，作業物質である気体の内部エネルギーが不変なので，加えた熱量は全部仕事になってピストンを強く押し動かしている．しかしこれだけではピストンが動きっぱなしで，あとが続かないから，熱機関として用をなさない．ピストンを元へ戻し，作業物質も元へ戻るようにして，周期的に働かせる必要がある．ピストンを元へ戻すときには，圧力を弱めておかないと，折角やらせた仕事をまた取り戻されてしまう．そのためには冷却が必要である．カルノー・サイクルでは文字どおりの冷却(しだいに温度を下げる)をしていると言えるかどうかわからないが，低温熱源へ熱量 Q_1 を放出する，という過程が不可欠のようである．このような無駄をなくし，温度のきまったただ一つの熱源から熱を受けとってそれを全部仕事に変え，それ以外に何の変化も残さないような過程は実現不可能であると主張しているのが**トムソンの原理**である．トムソン(William Thomson, 1824–1907)はのちにケルビン卿(Lord Kelvin)となった人なので，これを**ケルビンの原理**ということもある．このトムソンの原理に述べられていることで「それ以外に何の変化も残さない」というところが大切である．これが可能ならばサイクルとしてくり返しがきくことになるからである．

もしトムソンの原理に反するような過程が可能なら，それを用いて熱機関をつくれば，海水から熱をとって航行する船や，地面から熱をとって走る自動車など，省エネルギーに役立つことは非常なものである．どうせ船はスクリューで海水を攪きまわし，自動車はとまるときにブレーキで発熱するから，こういう船や車が動きまわったからといって地球上が寒くなることはない．こういう機械ができれば，その便利さは第1種の永久機関に劣らないので，これを**第2種の永久機関**という．トムソンの原理を言いなおせば，第2種の永久機関は存在しない，という表現もできる．これを**オストヴァルトの原理**ということがある．

第2種永久機関が可能なら，これをルームクーラーに使うこともできる．部屋の空気を熱源にすればよいからである．出てきた仕事は隣室の扇風機をまわすのにでも使うとよいであろう．実在のクーラーのように電力を消費するので

なく，仕事を生み出すのであるから，それで発電して電力会社へ供給してやってもよい．面倒なら電線のジュール熱にして外気中に捨ててもよかろう．そうすると，外より涼しい室内の空気から熱をとって暑い屋外へ放出するだけで，他に何も変化(電気のメーターが回るというような変化)を残さないことになる．そんなうまい話はできない，というのが今まで述べた原理である．

そこで，トムソンの原理を低温の物体から高温の物体へ熱を移すだけで，他に何の変化も残さないような過程は実現不可能である，と表現しなおしても同じである．これを**クラウジウスの原理**と呼ぶ．クラウジウス(Rudolf Clausius, 1822–88)はすでに一度名の出てきたことでもわかるように，熱力学を完成させた一人として貢献の大きかった人である．

もしクラウジウスの原理に反する過程が可能なら，カルノー・サイクルを利用した熱機関と組み合わせ，低温熱源へ放出された熱を高温熱源へ戻してやるようにすれば，第2種の永久機関ができることになってしまう．逆に，トムソンの原理に反する第2種の永久機関が可能なら，それとカルノー冷凍機とを図14•1のように組み合わせれば，低温熱源から

$$Q_1+Q = Q_1+W \qquad (W = Q_2-Q_1)$$

だけの熱をとってそれを高温熱源に移すだけで他に何の変化も残さないことに

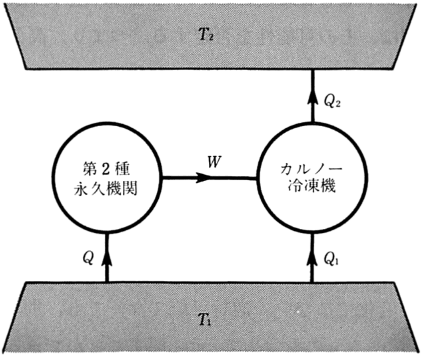


図 14•1

なるから，クラウジウスの原理を否定したことになる．したがって，どの原理も，同じ内容を異った言い表し方で述べたにすぎないと考えられる．この内容のことを**熱力学の第2法則**というのである．

§15. 不可逆現象

熱力学の第2法則は，前節でみたように，何となくすっきりしない妙な法則であるが，その基本にあるのは熱現象の**不可逆性**である．よく知られているように，高温の物体と低温の物体を接触させると熱という形でエネルギーの移動がおこるが，これは必ず高温側から低温側へ向かっておこり，その逆は決しておこらない．この熱の移動は他に何の変化も伴わないで生じる．わかしたお湯は放置しておけばさめて気温と同じ温度になってしまう．しかしこの逆はおこらない．放置しておいたのでは，水が周囲の空気から熱を吸収して湯になる，というようなことが生じないのはしかたがないが，何か工夫したらそれと同じことはできないであろうか．「同じこと」というのは，途中で何か機械・器具を用いてもよいが，お湯がわいて空気が若干冷えたという以外の変化は全部帳消しになって元に戻っているということである．電力やガスやプロパンなどを消費してはいけない．もしこんなことが可能なら，全くうまい話であるが，クラウジウスの原理は，その可能性を否定する．つまり，高温物体から低温物体へ熱がひとりでに流れる，という現象は，おきてしまったら元に戻せない現象なのである．「元に戻せない」というのは，考えている物体だけを元の温度にすることはできても，どうしても他に変化が残ってしまう，ということである．

準静的過程は，その途中のいつをとってもどこを考えても，熱平衡状態になっているので，その変化をそのまま逆にたどらせることが可能である．つまり準静的変化は逆行可能である．“お湯がさめる”，というような現象は勿論このような逆行可能な変化ではない．逆行可能でなくても，別の経路をたどってもよいから（他のあらゆるものを含めて）元に戻すことができる場合に，その変化は**可逆**であるという．“お湯がさめる”という現象は，その意味でも可逆ではな

いのである．このような変化は**不可逆**または**非可逆**であるという．

逆行可能な変化は可逆変化のなかに含まれる．しかし可逆という言葉は，上記のように，もっと広い意味に用いられるように定義されている．それでは，高温から低温への熱の移動以外の変化はすべて可逆なのであろうか．

摩擦による熱の発生*は不可逆現象である．なぜなら，もしこれが可逆だとすると，摩擦で温度の上昇した部分から熱という形でエネルギーをとって，それを仕事に変え，他に何の変化も残さない手段が存在することになる．つまり第2種の永久機関がつくれることになってしまう．これは第2法則に反する．

つぎに，理想気体の自由膨張を考えてみよう．図15•1のように器の半分に理想気体を入れておいて，仕切りに穴をあけると，気体は拡散して器全体にひろがる．この膨張を自由膨張というが，このとき気体の温度は変化しない．仕切りを右方へ後退させたりすると，断熱膨張で温度は下がる．気体は仕事をして内部エネルギーを一部失うからである．自由膨張では仕事をしないから内部エネルギーは変化せず，$U(T)$は体積によらないので温度は不変である．分子運動で考えても，分子は穴から速度を変えずに右半分に出ていくだけで，行動範囲が広がったために遅くなったり速くなったりすることはないから，平均運

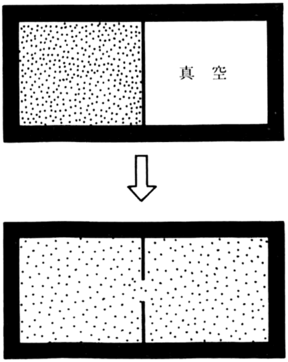


図15•1

* 前にも述べたように(17頁)，この表現は正確でないが，正確に述べると長たらしくなるので，慣例に従っておいた．

動エネルギーは不変であり，したがって，温度も変化しないことになる．

ところで，理想気体の等温膨張では内部エネルギーが不変なので，気体に加えられた熱量に等しいだけの仕事が気体から外部に対してなされる．そこで，膨張してしまった気体を元に戻すだけで他に何の変化も残さない手段が存在すれば，それによって熱を仕事に変えるだけで他に変化を残さない第2種永久機関がつくれることになる．したがってそんな手段は存在しない．そうすると，自由膨張で体積が増してしまった理想気体を元に戻す手段はないわけであるから，理想気体の自由膨張は不可逆変化であることがわかる．図15•1は真空中への膨張の場合であるが，仕切りの両側に圧力の異る気体を入れておいて，穴をあけた場合にも，おこる変化が不可逆であることを証明できる．

さて，準静的変化は変化が無限にゆっくりしている極限として考えられるけれども，現実にはそんなことはおこりえない．実際におこっている変化では，有限の温度差のところを熱が移動したり，有限の速さでピストンを押して気体や液体内に場所による圧力差(密度差)を生じさせたり，ということがどうしても避けられない．摩擦の全くない機械も存在しない．そういうわけで，準静的でない現実の変化では，どこかで必ず何らかの不可逆現象がおこっている．したがって，純粋に力学的な運動を別にすれば，有限の速さでおこる熱的な変化はすべて不可逆的であり，極限として頭の中で考えた準静的過程だけしか可逆的な変化はありえない，と言ってよい．

§16. 不可逆機関の効率

準静的で，したがって可逆的な，カルノー熱機関の効率は(12•11)式で与えられた．Q_1を0にして効率を100%にすることは不可能である，と第2法則は主張する．それならば，効率はどこまで上げることが可能なのであろうか．

いま温度T_1の低温熱源と温度T_2の高温熱源を使って動く熱機関Cがあるとしよう．1サイクルでこの機関はT_2から熱量Q_2を吸収し，外へ仕事Wをして，低温熱源へQ_1だけの熱量を放出するものとする．あちらこちらから漏

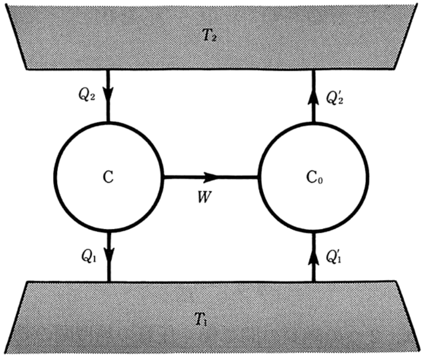


図 16•1

れる熱はすべて Q_1 に含ませてあると考えれば，第1法則によって

$$W = Q_2 - Q_1$$

である．

そこで，この仕事 W を利用して働くカルノー冷凍機 C_0 を設計したとする．この冷凍機は，低温熱源 T_1 から熱 Q_1' をとり，高温熱源 T_2 に熱量 Q_2' を放出する．カルノー機関は逆行可能で，熱機関として運転したときには熱の動く向きが逆になり

$$\eta' = \frac{W}{Q_2'} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{16•1}$$

となることを知っている．この C と C_0 とを組み合わせたものは，1サイクルで T_2 から $Q_2 - Q_2'$ の熱をとり，T_1 に $Q_1 - Q_1'$ の熱を放出する．他には何の変化も残らない．$Q_2 = Q_1 + W, Q_2' = Q_1' + W$ であるから，

$$Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1'$$

になることはすぐわかる．ところで，もしこの $Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1'$ が負の量であったとすると，$Q_2' - Q_2 = Q_1' - Q_1$ だけの熱量が低温熱源 T_1 から高温熱源 T_2 に移り，他に何の変化も残さないということになるから，クラウジウスの原理に反してしまう．したがって

$$Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' \geqq 0 \qquad (16\cdot 2)$$

でなければいけない．

熱機関Cの効率ηは

$$\eta = \frac{W}{Q_2}$$

で与えられるが，これとη'とをくらべてみると，分子のWは共通で，(16•2)によって$Q_2 \geqq Q_2'$であるから，$\eta \leqq \eta'$となっていることがわかる．つまり

$$\eta \leqq \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (16\cdot 3)$$

である．この式は，2つの熱源の間で働く任意の熱機関の効率は，同じ熱源を使ったカルノー熱機関の効率以上には決してなれないことを示している．

(16•2)式の等号は，Cのおこした変化をC_0が完全に元に戻す場合であるから，Cのおこした変化が可逆的である場合である．不等号は不可逆の場合を示す．したがって(16•3)の等号は可逆熱機関，不等号は不可逆熱機の効率に対応する．こうして，どのように努力しても，熱機関の効率には熱源の温度できまる上限があり，決してそれを越えられないことがわかった．これは，熱現象に特有な不可逆性に由来するものである．

(16•3)式は，考えている熱機関がどんな作業物質を使っているかには全く無関係である．そこで，温度の異る2つの物体があるときに，これらを熱源とする熱機関を慎重な配慮をして可逆的になるようにつくったとする．それを働かせて効率ηを測ると，(16•3)式により$1-\eta = T_1/T_2$から両物体の温度の比が求められることになる．水の三重点(氷と水と水蒸気が安定に共存しうる温度)を273.16 Kと定め，これを標準にして上記のような方法できめた温度が，TKと記される絶対温度である．実際上はいちいちこんなやり方で温度を測るわけではないが，物質に依存しない温度のきめ方の原理として重要であり，提唱者ケルビン卿の名をとってKで表すことになっている．熱力学の原理を用いた温度のきめ方なので**熱力学的温度目盛り**と呼ばれている．いままでは断わりなしにこれを用いていたのである．

第4章　エントロピー

§17. エントロピーという状態量

仕事や熱は状態量ではないというので，その微小量に対しては $\mathrm{d}'W$ とか $\mathrm{d}'Q$ という記号を使ってきた．仕事の場合には，膨張と圧縮ならば

$$\mathrm{d}'W = -p\mathrm{d}V \qquad \therefore\ \mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}'W}{-p}$$

と書くことができるので，状態量の p や V で表すことが可能である．仕事の出入には必ず体積という状態量の変化が伴うので，仕事をやりとりしたことが V の変化として目に見えてわかるわけである．同様なことが熱の場合にはないのであろうか．

われわれが今までに知っている状態量といえば p, T, V, U くらいなものであるが，熱を加えると必ず変化するというものはこの中にはない．定圧，等温，定積のまま加熱は可能だし，加熱しながら適当に膨張させて仕事を行なわせれば U も変化しないように保つことは可能だからである．したがって，

$$\mathrm{d}'Q = (\text{状態できまる量}) \times \mathrm{d}\xi \quad (\xi \text{ は } p, T, V, U \text{ のどれか})$$

と書くことはできないことがわかる．そこで熱の場合には，新しい状態量を導入しなければならない．結論を先に述べれば，

$$\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S \quad \text{すなわち} \quad \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}'Q}{T}$$

で定義される状態量Sというものが存在するのであって，これを**エントロピー**と呼ぶ．なぜこのSが状態量の資格をもつのかを調べるとしよう．

カルノー・サイクルでは，作業物質(理想気体と限らない)は高温熱源T_2から熱量Q_2を受けとり，低温熱源T_1に熱量Q_1を放出する．Q_2とQ_1は等しくないが，1循環して作業物質の状態は完全に元に戻るから，いろいろな状態量(p, T, V, Uなど)も元に戻る．熱が状態量ならば，失って減っただけ増さなければ元には戻らないはずである．$Q_2>Q_1$であるから，作業物質のもつ熱量がQ_2-Q_1だけ減ってしまった，などということにならないのは，Qが状態量でないからである．

ところで，クラウジウスの関係式(12•10)というものが成り立って，

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2}$$

となっていることをわれわれは知っている．静止している質量mの物体を押して速度$\boldsymbol{v}$にしたとき，「物体に速度vを与えた」と言ってもよいが，「物体に運動量$m\boldsymbol{v}$を与えた」と言った方が適切な場合がある．同様に，「物体に熱量Qを与えた」と言ってもよいが，「物体にエントロピーQ/Tを与えた」と言うことも許されよう．そうすると上の式は，高温熱源から作業物質に与えられたと同じだけのエントロピーが，作業物質から低温熱源に放出されることを表している．つまり，1サイクルの間に貰っただけの量を放出するから，増減しないことになる．どうやらエントロピーを状態量とみてもよさそうである．しかしカルノー・サイクルのときだけでは特殊すぎるから，もっと一般的な変化の場合について調べてみることにしよう．

例によってp-V図上で考える．ということは変化をすべて準静的なものとして扱うということである．物質は何でもよい．図17•1に示したような状態点Xから別の状態点Yに行く変化X→Yを考え，このときに吸収する熱量をQ_{XY}とする．第1法則によって

$$U_{\mathrm{Y}}-U_{\mathrm{X}}=Q_{\mathrm{XY}}-\int_{\mathrm{X}}^{\mathrm{Y}}p\,\mathrm{d}V$$

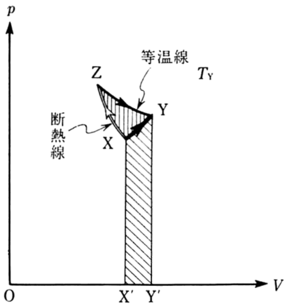


図 17•1

右辺の積分はこの間に外部に対してなされる仕事であって，図の斜線部分の面積に等しい．

つぎに，X からまず断熱線に沿って Z へ行き，つぎに等温線(温度 T_Y)に沿って Y に行く場合を考えよう．第 1 法則によって

$$U_Y - U_X = Q_{ZY} - \left[\int_X^Z p\,dV + \int_Z^Y p\,dV\right]$$

となるが，右辺の[　]内は図の斜線部分と縦線部分の面積の和である．ここで X と Y がきわめて近い場合を考えてみると，斜線部分の面積は 1 次の微小量であるのに縦線部分のそれは 2 次の微小量である．したがって X と Y を近づけた極限では Q_{XY} と Q_{ZY} は等しい．

今度はもっと大きな変化 A→B を考える．図 17•2 で AC と MN は断熱線，CB と LM は等温線である．ここで A→C→B という変化をさせたときの $d'Q/T$ の総和を考えてみると，A→C では $d'Q=0$, C→B では $T=T_B$ で一定だから

$$\int_{ACB} \frac{d'Q}{T} = \int_C^B \frac{d'Q}{T} = \frac{Q_{CB}}{T_B}$$

となる．つぎに，A→L→M→N→B という経路に沿って変化を行なわせた場合の $d'Q/T$ を求めてみると，上と同様にして

$$\int_{ALMNB} \frac{d'Q}{T} = \frac{Q_{LM}}{T_M} + \frac{Q_{NB}}{T_B}$$

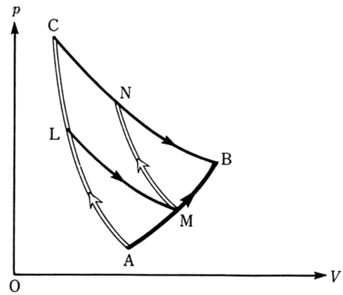


図 17・2

となることがすぐわかる．ところが C→N→M→L→C はカルノー・サイクルであるから，クラウジウスの関係式

$$\frac{Q_{\mathrm{CN}}}{T_{\mathrm{B}}}=\frac{Q_{\mathrm{LM}}}{T_{\mathrm{M}}}$$

が成り立つ．したがって

$$\int_{\mathrm{ALMNB}}\frac{\mathrm{d}'Q}{T}=\frac{Q_{\mathrm{CN}}}{T_{\mathrm{B}}}+\frac{Q_{\mathrm{NB}}}{T_{\mathrm{B}}}=\frac{Q_{\mathrm{CN}}+Q_{\mathrm{NB}}}{T_{\mathrm{B}}}=\frac{Q_{\mathrm{CB}}}{T_{\mathrm{B}}}$$

であることがわかる．つまり A→C→B に沿って計算した $\int \mathrm{d}'Q/T$ に等しいのである．

そこで，この手続きをくり返して A→C→B を図 17・3 のような鋸歯状のギ

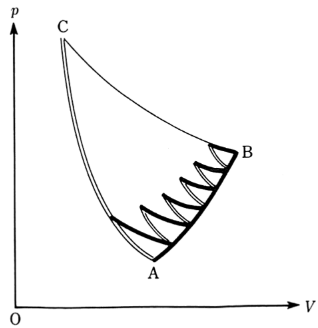


図 17・3

ザギザに沿っての経路に置きかえても，$\int d'Q/T$ の値は同じである．そうしておいて，そのギザギザの一つ一つに図 17•1 の結果(X と Y が近ければ $Q_{XY}=Q_{ZY}$)を適用する．温度 T としては，それぞれの「歯」の位置に対応する値を入れるのである．そうすると，ギザギザに沿って求めた $\int d'Q/T$ と，A→B に沿って求めた $\int d'Q/T$ とは等しいことがわかる．それと上の結果とをいっしょにすれば

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} = \frac{Q_{CB}}{T_B}$$

が得られる．A と B がきまっていれば C もきまるから，これの値は確定する．左辺の積分の経路に特別な指定はないから，A と B を結ぶ p-V 上の経路なら何でもよい．積分は経路には無関係で，両端だけできまるのである．したがってこれを

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} = S_B - S_A \tag{17•1}$$

と書くことができる．

A を適当な基準点に選ぶと，(17•1)の値は B 点の位置，つまり B 点の (p, V)，の関数になる．それを $S(p, V)$ とすれば，これが p と V で表したエントロピーの表式になる．状態方程式を用いれば $S(T, V)$, $S(p, T)$ に書き直すこともできる．

エントロピーは，内部エネルギーと同様に，差だけが問題になることが多いので，基準をどこに選んでもよいのが普通である．その後，ネルンスト(Hermann Walter Nernst, 1864–1941)やプランク(Max Planck, 1858–1947)により，絶対 0 度(0 K)におけるエントロピーは 0 である，と考えねばならないことが示された．これを**熱力学の第 3 法則**という．

(17•1)を微小変化に適用すれば

$$\frac{d'Q}{T} = dS \tag{17•2}$$

すなわち

$$\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S \tag{17•3}$$

である．また，BとAを一致させて，途中の経路をp-V面上の閉曲線にすれば(17•1)の右辺は0になる．閉曲線に沿う積分を$\oint$で表すと

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = 0 \tag{17•4}$$

となる．

§18.　理想気体と熱放射のエントロピー

エントロピーという状態量は，圧力や温度や体積のように直接感覚と結びつくものでないので，なかなかわかりにくい．少しでも慣れるために，具体的な物質である理想気体のエントロピーを考えてみよう．

(17•1)式はAからBまで準静的ならどのような経路に沿って計算してもよい，というのであるから，Aをとおる断熱線とBをとおる等温線を引いてその交点Cを求めておき，これらの線に沿ってA→C→Bとした場合について計算すればよい．そうすると，A→C間は断熱変化で$\mathrm{d}'Q=0$であるから，C→Bについてだけ積分を求めればよく，この間温度は一定(T_B)なので

$$\int_\mathrm{A}^\mathrm{B} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \int_\mathrm{C}^\mathrm{B} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \frac{1}{T_\mathrm{B}} \int_\mathrm{C}^\mathrm{B} \mathrm{d}'Q$$

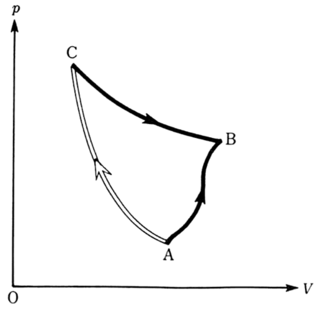


図18•1

となる．等温変化では理想気体の U は一定なので $d'Q=p\,dV=(nRT_B/V)\,dV$ と書けるから

$$上式 = nR\int_C^B \frac{dV}{V} = nR\log\frac{V_B}{V_C}$$

が得られる．これは S_B-S_A なのだから，A と B の状態量で表しておくことが望ましい．したがって V_C を A, B の状態量で表すことを考えねばならない．それには

$$p_C V_C = p_B V_B, \quad p_C V_C{}^{\gamma} = p_A V_A{}^{\gamma}$$

から p_C を消去して

$$V_C{}^{\gamma-1} = p_A V_A{}^{\gamma}/p_B V_B$$

を得るから，

$$\log V_C = \frac{1}{\gamma-1}(\log p_A V_A{}^{\gamma} - \log p_B V_B)$$

と書いておいて代入すればよい．結局

$$S_B - S_A = \frac{nR}{\gamma-1}(\log p_B V_B{}^{\gamma} - \log p_A V_A{}^{\gamma})$$

となる．(10•6) と $C_p=\gamma C_V$ を用いれば

$$S_B - S_A = C_V(\log p_B V_B{}^{\gamma} - \log p_A V_A{}^{\gamma}) \tag{18•1}$$

と書かれる．そこで，一般的に理想気体のエントロピーは

$$S(p, V) = C_V \log pV^{\gamma} + (定数) \tag{18•2}$$

としてよいことがわかる．断熱変化では pV^{γ} は一定であるから，エントロピーは変化しない．つまり，断熱変化とは**等エントロピー変化**である．

状態方程式 $pV=nRT$ を用いて他の変数に書きなおせば

$$S(T, V) = C_V \log T + nR\log V + (定数) \tag{18•3}$$

$$S(p, T) = C_p \log T - nR\log p + (定数) \tag{18•4}$$

となることはすぐわかる．右辺の定数は共通ではない．

熱放射のエントロピーも同様に求められる．(13•4)式で $dT=0$ とすれば等温変化の $d'Q$ が得られるから

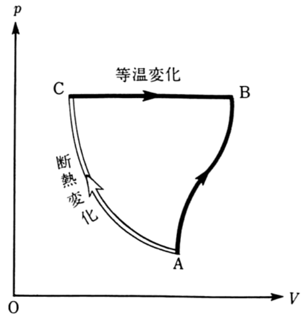


図 18•2

$$\int_{C}^{B} \frac{d'Q}{T_B} = \frac{4}{3} a T_B{}^3 \int_{C}^{B} dV = \frac{4}{3} a T_B{}^3 (V_B - V_C)$$

となる．ところが，断熱変化では(13•5)が成り立つから

$$T_C{}^3 V_C = T_A{}^3 V_A$$

であり，$T_C = T_B$ であるから，

$$T_B{}^3 V_C = T_C{}^3 V_C = T_A{}^3 V_A$$

となる．これを上に代入すれば

$$S_B - S_A = \frac{4}{3} a (T_B{}^3 V_B - T_A{}^3 V_A),$$

したがって熱放射のエントロピーの式として

$$S(T, V) = \frac{4}{3} a T^3 V \qquad \text{(熱放射)} \qquad (18•5)$$

が求められた．$S(0, V) = 0$ にとってある．(13•3)を使えば $S(p, V)$ も得られる．

§ 19. 不可逆変化によるエントロピーの増大

(1) いままではすべて準静的な変化で考えてきた．(17•1)式の左辺を計算するときには，A から B まで準静的に変化させるとして，その経路に沿って積分を計算するのである．それを例えば図 15•1(43 頁)の自由膨張のような場合

に適用するときに，器全体を断熱してあるから終始 $d'Q=0$ であり，したがって気体の断熱自由膨張でエントロピーは変化しない，などと考えてはならない．仕切りに穴をあけると気体は噴出を始めるが，そのときには熱平衡状態などではなくなってしまうから，気体全体を p と T, T と V，あるいは p と V などでは到底表すことはできなくなっている．したがって，変化の経路を p-V 図などで示すことも全く不可能である．こういうときにはどう扱えばよいのであろうか．

上の例では，最初と最後の状態は静的な熱平衡状態である．はじめの体積を V_A，終状態における体積を V_B とする．理想気体の特性として，断熱自由膨張では温度が変わらないことをすでに述べた．したがって $T_A=T_B$ である．このときのエントロピー変化を(17•1)式で求めるには，A という状態から B という状態まで「準静的に」変化させたとした場合，例えば等温膨張をさせたとした場合を考えて計算せねばならない．そうするとこれは§18のはじめのところ(52頁)で考えた C→B と同じことであるから

$$S_B-S_A=\int_A^B \frac{d'Q}{T}=nR\log\frac{V_B}{V_A}$$

ということになる．これは(18•3)式から求めても同じである．

$V_B>V_A$ であるから

$$S_B-S_A=nR\log\frac{V_B}{V_A}>0 \qquad (19•1)$$

となっており，断熱自由膨張では気体のエントロピーは増大することがわかる．

(2) いま調べたのはいわば物質の拡散であるが，こんどは熱エネルギーの拡散を考えてみよう．温度の異る物体 a と b を接触させると，熱という形でのエネルギーの移動がおこり，両者の温度が等しくなった状態で変化が止むことは，いままでしばしば指摘してきたとおりである．a と b の最初の温度を T_1, T_2 とし，それぞれの熱容量(定数とする)を C_a, C_b とする．接触して熱平衡になったときの温度を T_f とし，$T_1<T_2$ として話を進めよう．

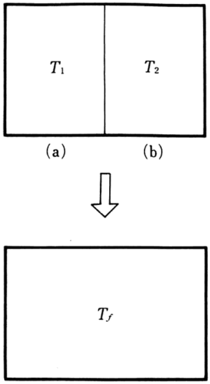


図 19・1

エントロピー変化の計算は準静的変化としてやらなければいけないから，実際の変化とは別に考える必要がある．それには，a を準静的に $T_1 \to T_\mathrm{f}$ のように温め，b を準静的に $T_2 \to T_\mathrm{f}$ のように冷やしてから，a と b を接触させるのである．

a を温める過程では，$d'Q = C_\mathrm{a} dT$ であるから，a のエントロピー変化は，

$$\Delta S_\mathrm{a} = \int_{T_1}^{T_\mathrm{f}} C_\mathrm{a} \frac{dT}{T} = C_\mathrm{a} \log \frac{T_\mathrm{f}}{T_1} (>0)$$

b を冷やす過程では，$d'Q = C_\mathrm{b} dT$（ただし $dT < 0$）であるから

$$\Delta S_\mathrm{b} = \int_{T_2}^{T_\mathrm{f}} C_\mathrm{b} \frac{dT}{T} = C_\mathrm{b} \log \frac{T_\mathrm{f}}{T_2} (<0)$$

となる．a と b を合わせたもののエントロピー変化は

$$\Delta S = \Delta S_\mathrm{a} + \Delta S_\mathrm{b}$$
$$= C_\mathrm{a} \log \frac{T_\mathrm{f}}{T_1} + C_\mathrm{b} \log \frac{T_\mathrm{f}}{T_2} \quad (19\cdot2)$$

で与えられることがわかる．

a が b から得た熱量は $C_\mathrm{a}(T_\mathrm{f} - T_1) = C_\mathrm{b}(T_2 - T_\mathrm{f})$ であるから，T_f は

$$T_\mathrm{f} = \frac{C_\mathrm{a} T_1 + C_\mathrm{b} T_2}{C_\mathrm{a} + C_\mathrm{b}}$$

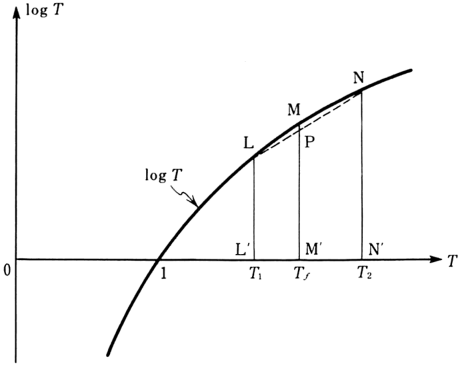


図 19•2

で与えられる．これは T_1 と T_2 の間を $C_b : C_a$ の比に内分する点に対応する．図 19•2 において

$$\overline{\mathrm{L'M'}}:\overline{\mathrm{M'N'}} = C_b : C_a$$

である．したがって

$$\overline{\mathrm{PM'}} = \frac{C_a \cdot \overline{\mathrm{LL'}} + C_b \cdot \overline{\mathrm{NN'}}}{C_a + C_b}$$

$$= \frac{C_a \log T_1 + C_b \log T_2}{C_a + C_b}$$

となる．ところが，$\log T$ を表す曲線は上に凸であるから，$\overline{\mathrm{MM'}} > \overline{\mathrm{PM'}}$ になっている．ゆえに

$$\log T_f > \frac{C_a \log T_1 + C_b \log T_2}{C_a + C_b}$$

であることがわかる．ΔS の式を変形すると

$$\Delta S = (C_a + C_b)\log T_f - (C_a \log T_1 + C_b \log T_2)$$

となるから，上の式によって

$$\Delta S > 0$$

となって，この場合にもエントロピーは増大していることがわかる．つまり，図 19•1 に示されたような高温から低温への熱の移動によって，系内のエント

ロピーは増大する．この変化では外部からの熱の出入は考えていないのであるから，エントロピーは外から流れこんで増したのではなく，内部でつくり出されたのである．

混乱を避けるためにもう一度くり返すと，エントロピーの増大は図19•1のような変化を，外部とは断熱的にひとりでに行なわせたときにおこる．このときの ΔS を計算する「手段」として，図19•1の変化とは別に，最初と最後の状態だけが図19•1と一致するような，準静的変化を考えたのである．この後者の準静的変化では，別の熱源と接触させてaを温めたりbを冷やしたりしている．そのときには，その熱源からaにエントロピーが流れこみ，bからはエントロピーが放出される．このときに熱源からaに流れこむエントロピーはその熱源の失うエントロピーに等しく，bが失うエントロピーはこれと接触している熱源(冷却水など)の得るエントロピーに等しい．したがって，外部の熱源まで考えると，エントロピーに増減はなく，aに流入するエントロピーのほうがbから流出するエントロピーより大きいだけである．図19•1の変化は，aとbを合わせた系の内部だけでおこる変化であって，外部とは遮断されているのに，内部だけでエントロピーが増してしまう，という点が特徴的なのである．

(3) いま述べた2つの現象は，さきに不可逆現象の典型として挙げたものである．そのどちらにおいても，エントロピーは内部でつくり出されて増大した．外部とは断熱されているので，エントロピーの出入はない．運動量とかエネルギーとか電気量のように，物理学には**保存量**が多いのであるが，このエントロピーという妙な量は保存されず，準静的でない不可逆な変化をおこさせるとそれに伴って増大するという特異な性質をもっている．

このことをさらに確認するために，2つの熱源 T_1, T_2 ($T_1 < T_2$ とする)の間で働く任意の不可逆熱機関を考えてみよう．この熱機関が高温熱源からもらう熱量を Q_2，低温熱源 T_1 に放出する熱量を Q_1 とする．§16でわかったように，熱力学の第2法則から

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} < \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad \therefore \frac{Q_1}{Q_2} > \frac{T_1}{T_2}$$

という不等式が結論される．これからすぐに

$$\frac{Q_1}{T_1} > \frac{Q_2}{T_2}$$

が導かれる．

ところで，熱機関は周期的に働くのであるから，1サイクルたつと元の状態に戻っており，作業物質の状態量エントロピーの値も元に戻っていて増減はない．さて，T_1 と T_2 は「熱源の」温度であって，作業物質の温度ではない．Q_1/T_1 は低温熱源が得るエントロピー，Q_2/T_2 は高温熱源の失うエントロピーである．そうすると上の不等式は，高温熱源が失ったよりも多くのエントロピーが低温熱源に流れこんでいることを示している．可逆熱機関ならば $Q_1/T_1=Q_2/T_2$ であった．したがって，

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

だけのエントロピーが，熱機関内でおこっている不可逆変化のためにつくり出されたのである，と考えるのが至当である．

§20. 混合のエントロピー

エントロピーが増す変化の例としてよく知られているものに**混合**がある．溶液などでも同様なのであるが，ここではさしあたり2種の気体の混合を考えよう．図20•1の(a)のような分離した状態から，仕切りを取りはずして，(b)のような状態にするのである．勿論，仕切りを除きさえすれば，このような混合は「ひとりでに」進行する．このときにエントロピーが増大する，つまり

$$S_{\mathrm{b}} > S_{\mathrm{a}}$$

となることを示そうというのである．

そのためにはまず，混合気体のエントロピーは，その成分気体が同じ温度でおのおのその全体積を占めたときのエントロピーに等しい，ということを示しておく必要がある．つまり

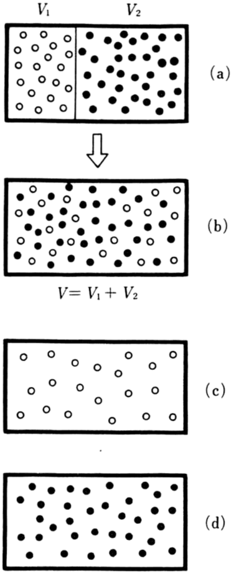


図 20・1

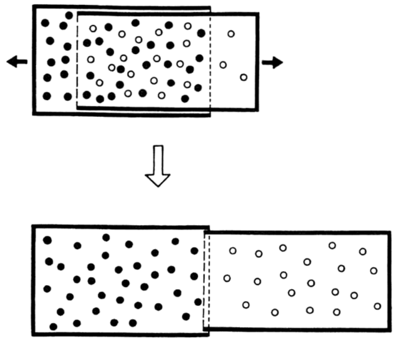


図 20・2

$$S_{\mathrm{b}} = S_{\mathrm{c}} + S_{\mathrm{d}}$$

が言いたいのである．そのためには，2種類の気体分子のうちの一方だけを通すが他方は通さない半透膜を2枚(図の白丸だけを通すものと黒丸だけを通すもの各1枚)用意し，それを張った箱を図20・2のように組み合わせる．この2つの箱を準静的に引き抜いて行くことによって，2種の気体を分離したと考えるのである．操作はすべて断熱して行なうことができるはずである．したがって，このときにエントロピーの変化はない．半透膜は，通さない方の気体の圧力だけを感じ，通す方の気体分子は素通りできるとみなしてよい．そうすると，図20・2の操作は，べつべつの箱に入れた2種の気体の位置を水平に少しずつ左右に動かしたのと同じであって，温度の変化もない．したがって上に述べたことは正しい．

そうすると図20・1で(a)→(b)という変化をおこさせたときのエントロピー

の変化 S_b-S_a を求めるには，2種の気体を等温的に $V_1 \to V, V_2 \to V$ のように膨張させたとしたときのエントロピーの変化を求めて，その和をとればよいことがわかる．白丸，黒丸で表した気体のモル数を n_1, n_2 とすると，(19•1)を求めたのと同様にして，それぞれの気体のエントロピー変化が求められるから，

$$\Delta S \equiv S_b - S_a = R\left\{n_1 \log \frac{V}{V_1} + n_2 \log \frac{V}{V_2}\right\} \tag{20•1}$$

が得られる．$V > V_1, V > V_2$ であるから，$\Delta S > 0$ である．つまり混合によってエントロピーは増大している．(20•1)式を**混合のエントロピー**という．

物はほっておけば混ぜこぜになることが多いが，その逆はおこりにくい．そのような混合は不可逆過程であることが，このエントロピーの増大によって証明されたと考えてよい．有害排気ガスや放射性物質をまき散らすことは甚だよくない行為であることが，これによって理解できると思う．

§21. エントロピー的な力

いままで調べたいくつかの例から，自然の変化には，エントロピーを増す向きにおこるものがあることがわかったと思う．力学では，保存力はポテンシャルエネルギーの減少する向きに働く．地球上で物体が下に落ちようとするのはそのためであるとして説明される．バネの弾性力にもポテンシャルエネルギーが考えられるが，これは，バネを構成する原子のあいだに作用しているミクロな力のポテンシャルエネルギーに帰着される．これらはいわば「エネルギー的な力」である．これに対し，エントロピーを増大させようとする傾向が，力として現れる場合がある．その最も身近な例は気体の示す圧力である．

理想気体は，真空中に膨張して，なるべく広い空間をいっぱいに占めようとする．それによって，エネルギーが減るわけではない*．しかしエントロピーは増大する．したがって，気体が広がろうとする性質はエントロピーを増そう

* 分子間に引力のある実在気体では，ポテンシャルエネルギーはむしろ膨張によって増大してしまう．それにもかかわらずやはり膨張するのは，エントロピー的な力のほうが強いからであると言える．

とする傾向の現れであると考えられる．それが圧力となって，容器の壁を押すことになっている．このことを熱力学的に調べてみることにしよう．

エントロピー S を用いると，準静的変化では $d'Q = TdS$ と書けるので，第1法則は $pdV = TdS - dU$ と表せる．等温的に微小変化を行なわせたとすると，この式を dV で割って

$$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad (21\cdot1)$$

という圧力の表式が得られる．理想気体では，たびたび述べてきたように，U は T のみの関数であるから，右辺の第2項は消え

$$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(理想気体)} \qquad (21\cdot2)$$

という式になる．(21•1)式は，右辺の第1項が上に述べたエントロピー的な力，第2項が(存在すれば)エネルギー的な力を表す，と考えられる形になっている．理想気体では後者が完全に0であるから，(21•2)式が示すように，V が増すと S が増す，ということだけが圧力 p の原因になっている．

実在の気体では(21•1)式の右辺第2項は完全に0ではないが，第1項にくらべるとずっと絶対値が小さい．これに反し，等方的な固体に静水圧を加えて一様に圧縮する場合には，固体はこれに対して大きな抵抗を示すが，その力の大部分は $-(\partial U/\partial V)_T$ からくると考えてよい．

エントロピー的な力の他の例として挙げられるものに，ゴムの示す弾性力が

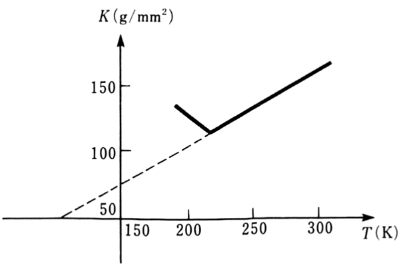


図21•1　一定の長さに伸ばしたゴムの張力の温度変化

ある．図21•1は，8% 加硫したゴムを自然の長さの3.50倍に引き伸ばしておいて，温度をいろいろに変化させたときの張力(K とする)を測った結果である．230 K 以下ではゴムは固くカチカチになって，ゴム特有の大きな弾性を示さない．230 K 以上では，K はほとんど完全に T に比例している．

ゴムを伸ばせば(幅が小さくなるけれども)体積はごく僅か変化するので，外の大気との間に仕事のやりとりが多少はあるが，これは小さいので無視する．主な仕事は，手などでゴムを引っぱる力によってなされる．張力が K のときに，ゴムの長さ l を $\mathrm{d}l$ だけ増すために外力がしなければならない仕事は $K\mathrm{d}l$ である．したがって，気体の場合の体積 V に相当するのが長さ l, 圧力 p に対応するのが $-K$ である．内部エネルギーの変化は

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + K\mathrm{d}l \tag{21•3}$$

と書かれるから，(21•1)式を出したのと同様にして

$$K = -T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T \tag{21•4}$$

が得られる．

いま，$F \equiv U - TS$ によって F という量(§22を参照)を定義すると，

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

であるから，(21•3)式を入れると

$$\mathrm{d}F = K\mathrm{d}l - S\mathrm{d}T$$

と書かれる．気体の状態を V と T で表すことができるように，ゴムの状態を l と T で指定することができるから，F という量も l と T の関数として表せるはずである．その $F(l, T)$ で，l と T を微小量だけ変化させたとき

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \mathrm{d}l + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l \mathrm{d}T$$

となるはずだから，上の式とくらべると

$$K = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l$$

であることがわかる．ところが

$$\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l} \quad \text{（微分の順序によらない）}$$

であるから，

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

が成り立つ．これを(21•4)に入れると，張力は

$$K = T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T \qquad (21•5)$$

という式に従うことがわかる．

ところが $T>230$ では K は T に比例するので

$$T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l = K$$

になっていることを実験データは示している．これを(21•5)式に入れれば，右辺の第2項は0であることがわかる．

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0 \qquad \text{（十分高温のゴム）} \qquad (21•6)$$

したがって，ゴムの張力はもっぱら(21•5)式の右辺の第1項によるものであることがわかるが，これは $-T(\partial S/\partial l)_T$ を変形したものであるるから，「エントロピー的」な力である．ゴムは，気体とは逆に，長さ l が縮むとエントロピーが増すという性質があるので，それが張力の原因になっているのである．

第5章　熱力学関数と変化の方向

§22. 自由エネルギー

状態量としていままでに登場したのは，力学的な量と言うべき圧力 p と体積 V，第0法則をもとにした温度 T，第1法則に関連して内部エネルギー U，第2法則を定式化する量としてのエントロピー S，定圧変化の場合に便利なエンタルピー H などである．

これらの量のうちで，体積 V，内部エネルギー U，エントロピー S，エンタルピー H は，系全体に対するそれらが各部分のもつそれらの量の和に等しくなっている．系が等質均一な物質からできているなら，物質の量に比例する．このような状態変数を**示量変数**という．これに対して，温度 T と圧力 p は，物質の量とは無関係であって，**示強変数**と呼ばれる．示強変数の例としては，のちに化学ポテンシャルという量が出てくる．

内部エネルギーの微小変化は，第1法則により

$$dU = -p\,dV + T\,dS \tag{22•1}$$

と書かれるわけであるが，V と S は状態量であるから，p と V, V と T, T と p のかわりに，V と S によって状態を指定することもできるはずであり，そのようにして U を $U(V,S)$ と表したとしたときの微小変化

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$$

を上の式と比較すれば，

$$
\begin{cases}
p = -\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S & (22\cdot2) \\
T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V & (22\cdot3)
\end{cases}
$$

という関係のあることがわかる．S を一定にする，ということは準静的な断熱変化をさせる，ということを意味している．V 一定というのは仕事をしたりさせたりしないで，エネルギーの出入はもっぱら熱という形で行なう，ということである．

多くの場合，1気圧という一定圧力のもとでいろいろな変化を行なわせるのが普通である．そういう場合を扱うには，内部エネルギー U よりも

$$H = U + pV \tag{22・4}$$

で定義されるエンタルピーを使うと便利であることを22頁で示した．

上の定義から

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

となるが，$\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S$ であるから

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{22・5}$$

となり，$H = H(S, p)$ とみなすと，(22・2)式を出したのと同様にして，

$$
\begin{cases}
T = \left(\dfrac{\partial H}{\partial S}\right)_p & (22\cdot6) \\
V = \left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_S & (22\cdot7)
\end{cases}
$$

が得られる．定圧(等圧)変化では $\mathrm{d}p = 0$ なので，$\mathrm{d}H = \mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S$ となり，$C_p = (\partial H/\partial T)_p$ と表せることはすでに述べたとおりである．

U から H に移るとき，pV を加えることで $\mathrm{d}U$ のなかの $-p\mathrm{d}V$ を消して $\mathrm{d}H$ では $V\mathrm{d}p$ が出てくるようにした．同様なことを pV でなく TS でやってみよう．

$$F = U - TS \tag{22・8}$$

によって，**ヘルムホルツの自由エネルギー**というものを定義する*．化学ではこれを文字Aで表すことが多いようである．そうすると

$$dF = dU - TdS - SdT$$

となるが，$dU-TdS=-pdV$であるから

$$dF = -pdV - SdT \tag{22.9}$$

が得られる．これは，体積Vと温度Tを独立変数とみなすような場合に便利である．$F=F(V,T)$とすると，

$$\begin{cases} p = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T & (22\cdot10) \\ S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V & (22\cdot11) \end{cases}$$

となる．等温変化($dT=0$)でなされる仕事$-pdV$は系のFの増加に等しい．

UにpVを加えてH, TSを引いてFを定義したが，両方をやると

$$G = U + pV - TS \tag{22·12}$$

ということになる．このGを**ギブスの自由エネルギー**という**．

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

であるが，$dU=-pdV+TdS$であるから

$$dG = Vdp - SdT \tag{22·13}$$

となる．圧力pと温度Tを独立変数と考えるのに適した式になっている．前と全く同様にして

$$\begin{cases} V = \left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T & (22\cdot14) \\ S = -\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p & (22\cdot15) \end{cases}$$

が得られる．

(22•12)と(22•4)をくらべるとすぐわかるように，$H=G+TS$であるから，これに(22•15)を入れ，微分学の公式を用いると

---

* 定積自由エネルギーということもある．物理学で単に自由エネルギーというとFをさすことが多い．

** 定圧自由エネルギーともいう．化学で自由エネルギーというとこれをさすことが多い．

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p \tag{22•16}$$

という関係があることがわかる．同じことを(22•8)と(22•11)について行なうと

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_V \tag{22•17}$$

が得られる．(22•16)と(22•17)を**ギブス－ヘルムホルツの方程式**という．

いろいろの状態量が出てきたが，独立変数を変換するために pV や TS を加えたり引いたりした．このような変換のことを**ルジャンドル変換**という．pV も TS も示強変数と示量変数の積になっている．その理由は読者の考察にまかせよう．

§23. マクスウェルの関係式

大分いろいろな状態量を定義してきた．それぞれ，便利な独立変数があるので，その意味でこれらの状態量のことをそれぞれの独立変数(2個1組)の**特性関数**ということがある．表23•1にそれらを列挙する．

表23•1　独立変数とその特性関数

独立変数	特性関数	微分式
S, V	U 内部エネルギー	(22•1)
U, V	S エントロピー	(22•1)
S, p	H エンタルピー	(22•5)
T, V	F ヘルムホルツの自由エネルギー	(22•9)
T, p	G ギブスの自由エネルギー	(22•13)

2変数の関数 $f(x, y)$ があるとき，特異点などを除けば，2つの変数で微分するさいに，その順序によって結果が違うことはない．

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

これを，上記の特性関数に適用する．そうすると

(22•2)と(22•3)から

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{23•1}$$

(22•6) と (22•7) から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \tag{23•2}$$

(22•10) と (22•11) から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{23•3}$$

(22•14) と (22•15) から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{23•4}$$

が得られる．この4つの式を**マクスウェルの関係式**という．

これらの式の左辺はSを含むので，直接測定にかけるわけにはいかない量である．ところが右辺の量はp, T, Vなどを変化させたときの相互の関係であるから実験的に求めることが可能である．S一定という条件((23•1)と(23•2)の右辺)は「断熱」準静的ということであるから，実現可能である．これらを用いると，測定可能な右辺の量をもとにして，左辺に挙げた量についての知見が得られるので，よく使われる関係式である．

応用例をひとつ示そう．これは(21•5)式を出すときにも使った手段である．まず $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$ の両辺を $\mathrm{d}V$ で割って

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

を得るが，右辺の第1項に(23•3)式を適用すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{23•5}$$

が出てくる．物質の状態方程式$p=p(T, V)$がわかっていれば右辺は計算できるから，この式を用いるとUを$U(T, V)$として求めることが可能になる．それでこの式を**エネルギーの方程式**という．

理想気体では$p=nRT/V$であるから，すぐわかるように(23•5)の右辺は消えて

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (理想気体) \tag{23•6}$$

となる．いままで，状態方程式と U が体積によらないこととは独立なことのように扱ってきたが，そうではなかったのである．

熱放射に適用してみよう．§13では(13•2)式を天下りに与えたが，(13•1)式からこれが導けることを示そう．熱放射は，一定数の原子を含むふつうの物質とは異なり，温度だけでその状態がきまってしまう．同じ温度で密度の高い(圧縮された)物質というのは考えられるが，放射の場合にはそういうことはない．光子は消えてしまうのである，したがって

$$U = uV$$

としたとき，u は T だけの関数である：$u=u(T)$．(13•1)式は

$$u = 3p$$

であることを示す．

(23•5)式の左辺に $U=u(T)V$ を入れると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial uV}{\partial V}\right)_T = u$$

である．また $p=u/3$ であるから，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}$$

が得られる．したがって(23•5)式は

$$u = \frac{T}{3}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} - \frac{u}{3}$$

すなわち

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = \frac{4u}{T} \qquad \therefore \frac{\mathrm{d}u}{u} = 4\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

となるから，すぐ積分できて $u \propto T^4$ であることがわかる．

§24. クラウジウスの不等式

着目する系が，外部と仕事や熱のやりとりをしながら状態を変化させ，ひと

つのサイクルを行なう場合を考える．サイクルであるから，系は毎回もとと同じ状態に戻るが，外部には変化が残るのがふつうである．その過程のうちで，熱の吸収(または放出)に着目し，温度が $T_1^{(e)}, T_2^{(e)}, \cdots, T_n^{(e)}$ の熱源と接触して吸収する熱量を $Q_1, Q_2, \cdots, Q_n$ とする．系が熱源に熱を放出する場合には Q_i を負にとる．

そうすると，外界のうちで熱源に関しては，それぞれ，$Q_1, Q_2, \cdots, Q_n$ だけの熱量を系に与えて失う，という変化が残っていることになる．そこでいま，温度が T_0 の別の熱源を用意し，これと上記 n 個の熱源との間でカルノー・サイクル(場合によっては逆運転で冷凍機的に使う)を行なわせて，この変化を帳消しにする．i 番目の熱源(温度 $T_i^{(e)}$)について言えば，熱源 T_0 から熱量 Q_i' をとり，外に仕事 W_i をしてやって，$Q_i = Q_i' - W_i$ を流しこんでやるのである．そうすると

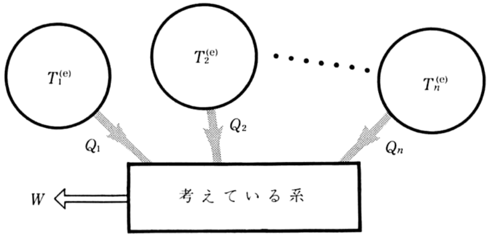


図 24・1

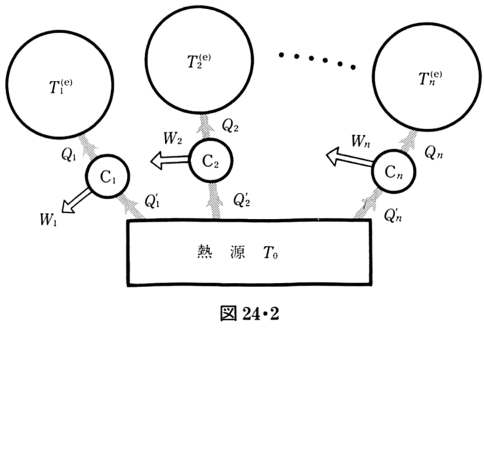


図 24・2

$$\frac{Q_i}{T_i^{(e)}} = \frac{Q_i'}{T_0} \quad (i=1, 2, \cdots, n)$$

であるから

$$Q_i' = \frac{T_0}{T_i^{(e)}} Q_i \tag{24•1}$$

である．

そこで，これらを全部すませたときの総決算をしよう．n 個の熱源と着目する系の状態は完全にもとに戻っている．はじめに系が行なった図 24•1 のサイクルで，外界には

$$W = \sum_i Q_i$$

だけの仕事がなされているはずである．また，熱源 T_0 を使うカルノー・サイクルでは

$$\sum_i W_i = \sum_i Q_i' - \sum_i Q_i = \sum_i Q_i' - W$$

だけの仕事がなされている．結局，外界がしてもらう仕事量はこの和

$$W + \sum_i W_i = \sum_i Q_i'$$

である．熱源 T_0 は合計して $\sum_i Q_i'$ だけの熱量を放出しているから，勿論これでエネルギーの収支は合うのだが，それでは第1法則だけしか考えたことになっていない．第2法則まで考えると，この $\sum_i Q_i'$ が正であるとトムソンの原理に反してしまう．したがって

$$\sum_i Q_i' \leqq 0$$

(24•1) を用いると

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leqq 0 \tag{24•2}$$

が成り立っていなければならない．これは，着目する系が n 個の熱源から熱をとってサイクルを行なうときに，各熱源から受けとる熱量とその熱源の温度(系の温度と異ってもよい)の比について成り立つべき関係式である．もしこのサイクルが連続的な変化ならば，和を積分にして

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leqq 0 \tag{24•3}$$

と書くことができる．等号はすべての変化が可逆的(したがって実際上は準静的)に行なわれる場合に対応し，(17•4)ですでに求めたものである．準静的変化では $T^{(e)}=T$ でなくてはならないからである．もしも，どこかで不可逆変化がおこっていれば，等号は成り立たず，不等号だけが成立することになる．その場合の(24•3)を**クラウジウスの不等式**という．

§25. 熱力学的変化の方向

いま系がある状態AからBまで一般の変化をしたとする．図25•1では仮に2次元の平面上にこれを表してある．準静的変化なら p–V, T–V, p–T などのこのような図で示すことは可能であるけれども，一般の変化の途中では，位置によって p や T が異ったりするから，それらを表示するにはきわめて多数の変数が要る．図25•1はそれを象徴的に表している図と考えてほしい．

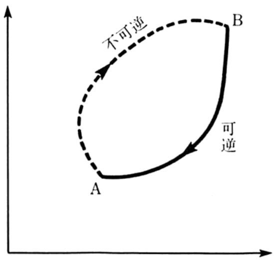


図25•1

AからBまでの破線部分は不可逆変化，BからAまでの実線は可逆(準静的)な変化とする．クラウジウスの不等式は

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} = \underset{\text{不可逆}}{\int_A^B} \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \underset{\text{可逆}}{\int_B^A} \frac{d'Q}{T} < 0$$

であることを主張するが，可逆の部分については($T=T^{(e)}$ なので ${}^{(e)}$ を省いた)

$$\int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = S_{\mathrm{A}} - S_{\mathrm{B}}$$

が成り立つから

$$\underset{不可逆}{\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}} \frac{\mathrm{d}'Q}{T^{(\mathrm{e})}} < S_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{A}} \tag{25•1}$$

となる．AとBが近ければ

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}'Q}{T^{(\mathrm{e})}} < \mathrm{d}S \quad (不可逆) \\ &\text{あるいは} \\ &\mathrm{d}'Q < T^{(\mathrm{e})}\mathrm{d}S \quad (不可逆) \end{aligned}\right\} \tag{25•2}$$

と書くことができる．$\mathrm{d}'Q/T^{(\mathrm{e})}$ は外界(熱源など)が放出するエントロピーであるが，受けとる系のエントロピーはそれ以上に増してしまうのである．

(1)　孤立系

外部と熱的に遮断されていれば $\mathrm{d}'Q=0$ であるから，(25•1)や(25•2)の左辺は0である．しかし，不可逆変化が系におこれば

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{A} \xrightarrow{不可逆} \mathrm{B}\ \text{で,}\ 0 < S_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{A}} \quad \text{すなわち}\ S_{\mathrm{B}} > S_{\mathrm{A}} \\ &\text{あるいは} \\ &0 < \mathrm{d}S \end{aligned}\right\} \tag{25•3}$$

となって，エントロピーは増大してしまう．§19，§20にそのような具体例をあげておいたとおりである．

外から孤立した系を考えると，勿論熱の出入もない．しかし系内で何らかの変化が生じれば，それによってエントロピーの増加することはあっても，減少することはない．変化がおきるということは，熱平衡でないということを意味する．それは，図15•1，図19•1，図20•1のどの場合にもそうであるように，最初に何らかの束縛があって変化が禁止され，その条件下での熱平衡状態になっていたものが，束縛が解除されたために変化がおこるのである．このときの変化がエントロピーの増す向きにおこることを示すのが(25•3)である．エントロピーが極大に達すれば変化は止む．このとき孤立系は熱平衡状態になったと

考えることができる.

(2) 等温変化の方向

実際におこる変化には，一定温度のもとで行なわれるものも多い．その場合には熱の吸収放出や，膨張や収縮による仕事のやりとりが外界と行なわれるから，上記の議論はそのままでは使えない．熱や仕事の出入があれば

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'W + \mathrm{d}'Q$$

が成り立つが，(25•2)を用いると

$$\mathrm{d}U - \mathrm{d}'W = \mathrm{d}'Q < T^{(\mathrm{e})}\mathrm{d}S$$

となる．等温変化では，系も外界も一定の温度Tになっているから

$$\mathrm{d}U - \mathrm{d}'W < T\mathrm{d}S$$

である．移項し，Tは一定であることを使えば

$$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S = \mathrm{d}(U - TS) < \mathrm{d}'W$$

となるから，ヘルムホルツの自由エネルギーFを用いると

$$\mathrm{d}F < \mathrm{d}'W \quad (\text{等温変化}) \tag{25•4}$$

となる．つまり，等温変化では，系の自由エネルギーの増加は外から加えられた仕事よりは小さい.

$\mathrm{d}F$も$\mathrm{d}'W$も負のときには，系は外へ(膨張などで)仕事をし，自由エネルギーを減少させるわけであるが，(25•4)から出てくる

$$-\mathrm{d}F > -\mathrm{d}'W$$

という関係式は，自由エネルギーの減少高よりも少ない仕事しか外部にはなされないことを示す.

可逆になった極限では

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}'W \quad (\text{可逆等温変化}) \tag{25•5}$$

である．変化を慎重に準静的にやれば，減少した自由エネルギーをそれと等量の仕事に変えることができる．これが最大限の仕事であった．下手をすれば不可逆変化をどこかで生じてしまうから，そうすると$\mathrm{d}'W$は$\mathrm{d}F$より小さくなってしまう．実際の変化では(25•5)のようには到底いかないから(25•4)のように変化は進むと考えてよい.

仕事のやりとりのない等温変化(体積一定など)では $\mathrm{d}'W=0$ なので, $\mathrm{d}F<0$, つまりヘルムホルツの自由エネルギーは減少する. 熱平衡状態とは F が極小の状態である.

(3)　等温定圧変化の方向

一気圧で室温に等しい温度でおこる変化, といったものを考えよう.

$$\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V = \mathrm{d}'Q < T\mathrm{d}S \quad (T^{(\mathrm{e})} = T)$$

から得られる

$$\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V-T\mathrm{d}S < 0$$

の左辺は, p と T が一定のときのギブスの自由エネルギー $G=U+pV-TS$ の変化にほかならない. したがって

$$\mathrm{d}G < 0 \quad (\text{等温定圧}) \tag{25•6}$$

が成り立つ. つまり, 等温定圧のもとでおこる変化は, ギブスの自由エネルギーが減少する向きに生じる. 熱平衡状態は G の極小状態である.

$$\mathrm{d}G = 0 \tag{25•7}$$

§26. エクセルギー(I)

仕事を熱に変えることは容易であるが, その逆に熱を仕事に変換するときには越えられない制限があることを知った. その効率は温度差と関連しており, カルノーの表現を借りれば, 熱は高温物体から低温物体へ移るときに仕事をする, ということになる. そういう意味で熱はエネルギーとしては利用価値の低い「低級な」エネルギーである. ケルビン卿は, エネルギーを分類して, 力学的エネルギーや電気的なエネルギーのように, 全部仕事として使えるものを高級なエネルギー, 熱のようなエネルギーを低級なエネルギーと呼んだ. 化学エネルギーは, 反応物質にもよるが, この両者の中間に位するということになっている. そして不可逆変化というのは, エネルギーの「低級化」である.

自由エネルギーという考え方は, 仕事として利用できるエネルギーという意味で導入された. $U=F+TS$ においては, U のうちで等温変化で仕事に利用

できる最大限度が自由エネルギー F である．残りの TS は，そういう利用が不可能なエネルギーなので，**束縛エネルギー**と呼ばれることもある．

同様な考え方をもっと進めたのが**エクセルギー**(exergy)である．低級なエネルギーの代表として，夏の室内の空気がもつ熱エネルギーを考えてみよう．空気分子の不規則な運動のこのエネルギーは，ないほうがましな邪魔ものであって，風呂を沸かしたり炊事をしたりするのには役立たず，不快指数を高くしているばかりである．邪魔だから除去しようとすると，エア・コンが必要であり，電力等を使ったあげく，その消費エネルギーをも合わせた余分のエネルギーを室外に捨てねばならない．省エネルギー時代になったというが，エネルギーは多量にあればよいというものではなく，生ぬるい空気のもつ熱エネルギーなどはかえって始末に困る場合が多い．むしろ夏は冷い氷とか涼しい空気などのように，エネルギーの少ない状態のほうが貴重である．では，このような「価値」はどのような尺度で測ったらよいのであろうか．

冷房には電力などの仕事を加える必要がある．したがって，多量の仕事をしてつくり出した状態は「価値」が大きいと考えてよい．暑い日の氷には価値があるが，北極では氷に価値はない．暑いところで氷をつくるのに仕事が要るが，北極には氷はいくらでもあるからである．夏でも熱い湯にはそれなりの価値がある．ガス冷房などでは，ガスを燃して高温をつくり出し，そこから熱機関で仕事を取り出す．重要なのは環境との温度差である．

環境の温度(というと大げさであるが室温といってもよい)を T_0 としよう．このとき温度が $T_c(<T_0)$ の氷をつくるとして，それに必要な仕事の最小限度を求めてみよう．仕事を最小にするには可逆的な変化をやらせなければならないから，水の温度を T_0 から T_c にまで下げていくのにカルノー冷凍機を使うことにすればよい．水の温度 T はしだいに下がっていくから，そのときそのときの温度 T を低温熱源の温度とし，冷凍機に仕事 $d'W$ を加えてそれによって水から $d'Q$ の熱をとり，温度 T_0 の空気に熱量 $d'Q+d'W$ を放出する，という操作をくり返すわけである．可逆熱機関の効率の公式により

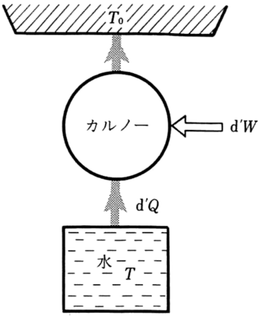


図 26・1

$$\eta = \frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{\mathrm{d}'W}{\mathrm{d}'Q + \mathrm{d}'W}$$

が成り立つから

$$\mathrm{d}'W = \frac{T_0 - T}{T}\,\mathrm{d}'Q \quad (>0)$$

が得られる．これを合計すれば，求める仕事量が計算される．$\mathrm{d}'Q = -T\mathrm{d}S$（負号は，$\mathrm{d}'Q$ が水の失う熱量だから）を用いると，水の体積変化を無視して，定積変化として扱うと，

$$\begin{aligned} W_c &= \int_{T_0}^{T_c} \frac{T_0 - T}{T}\,\mathrm{d}'Q \\ &= -\int_{T_0}^{T_c} (T_0 - T)\,\mathrm{d}S \qquad (*) \\ &= -\int_{T_0}^{T_c} (T_0 - T)\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\,\mathrm{d}T \quad \left[\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] \\ &= (T_0 - T)S\Big|_{T_c}^{T_0} + \int_{T_c}^{T_0} S\,\mathrm{d}T \end{aligned}$$

定積変化では(22・11)式が示すように

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

であるから，最後の積分は実行できて

$$W_c = -(T_0 - T_c)S_c - F_0 + F_c$$

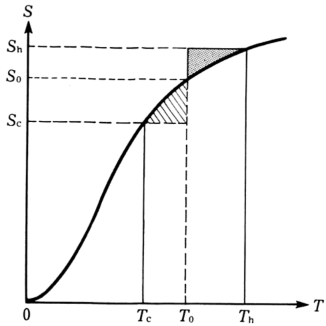


図 26・2

$F=U-TS$ を用いて書きなおせば

$$W_c = (U_c - U_0) - T_0(S_c - S_0)$$

が得られる．これは，求めかたからも明らかなように正の量である．(*)のところを

$$W_c = \int_{T_c}^{T_0} (T_0 - T)\,\mathrm{d}S$$

と書きなおしてみればすぐわかるように，この W_c は図 26・2 の斜線部分の面積に等しく，正の値になる．

環境の温度 T_0 より高いときはどうであろうか．例えば温度が T_h の熱湯があったとしよう．このお湯が温度 T_0 にまでさめるときに，放出される熱エネルギーを最大効率で仕事にしたと仮定して，その総量を求めてみる．各瞬間にお湯を高温熱源とし外気を低温熱源とした可逆熱機関を働かせたと考えればいいわけだから

$$W_h = \int \frac{T - T_0}{T} \mathrm{d}'Q$$
$$= -\int_{T_h}^{T_0} (T - T_0)\,\mathrm{d}S \qquad (\because \quad \mathrm{d}S < 0)$$

となるが，これは前と全く同様だから，

$$W_h = (U_h - U_0) - T_0(S_h - S_0)$$

が得られる．これも正の量であり，図26•2で灰色の部分の面積に等しい．

T_0 より高温でも低温でも同じ式になったから，一般に温度が T のときのエクセルギーを

$$E(T, T_0) = (U-U_0) - T_0(S-S_0) \tag{26•1}$$

とすれば，$E_0 \equiv E(T_0, T_0) = 0$ であり，

$$E(T, T_0) > 0 \qquad T \neq T_0 \tag{26•2}$$

となる．導き方から当然であるが，エクセルギーは環境の温度 T_0 によって異る．同じ氷でも熱帯と北極では価値が全く異ることに対応している．このように環境に依存する価値などという「非科学的」(?)な量を物理学で使うのには抵抗を感じる人もあるかもしれないが，エネルギー問題などを考えるときには重要なことと思うので，あえて紹介しているわけである．

なおエクセルギーという名はラント(Z. Rant)という人が1956年につけたもので，エネルギー energy＝en-erg-y の接頭語 en(＝in, on, at)を ex(＝out of, from)に変えたものである．外に取り出しうるエネルギーという意味でこう名づけたのであろう．とくにエクセルギーと呼ばずに，available energy と呼ぶことも多いようである．物理学では(多分上に述べたような理由で)あまり用いられなかった概念であるが，工学では使われていた考え方である．

§27. エクセルギー(II)

前節で考えたのは温度差であるが，気体などでは圧力差を使って仕事をさせることができる．高圧がその意味で価値があるのは当然であるが，低圧(よく真空という)もまた利用価値をもつ点で低温と同様である．高圧をつくり出すのに仕事が要るように，「真空」をつくるにも仕事が必要である．

いま，外圧 p_0 よりも高い圧力の気体(液体でもよい)があったとして，それが膨張して($V \to V_0$)外圧と同じ圧力になるまでの間に，外に対してする仕事を求めてみよう．変化は等温的になされるものとすると，(22•10)式によって $p = -(\partial F/\partial V)_T$ であるから

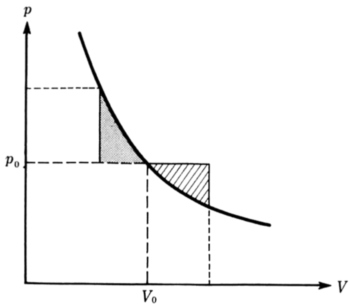


図 27•1

$$
\begin{aligned}
W &= \int_V^{V_0} (p-p_0)\,\mathrm{d}V \\
&= -\int_V^{V_0} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V - p_0 \int_V^{V_0} \mathrm{d}V \\
&= -F_0 + F - p_0 V_0 + pV \\
&= (F-F_0) + p_0(V-V_0) \qquad (27\cdot1)
\end{aligned}
$$

となる．これは図 27•1 の灰色部分の面積で表される．外圧よりも低い気体が収縮する場合についても，結果は全く同じである(図 27•1 の斜線部分の面積).

いま，環境の温度が T_0，圧力が p_0 のときを考えよう．これとは異る温度 T と圧力 p をもった物質(体積 V)が温度 T_0，圧力 p_0 になるときに，この温度差と圧力差を用いて外に仕事をさせたとすると，最大限どれだけの仕事をとり出しうるであろうか．この物質は温度 T_0，圧力 p_0 のときに体積 V_0 を占めるものとする．

状態(p, T, V)から出発して，まず定積変化で温度を T_0 に変化させたとして，そのときの圧力を p' とする．この

$$(p, T, V) \longrightarrow (p', T_0, V)$$

のときに外部に行なう最大の仕事量は，(26•1)によって

$$W_1 = (U-U') - T_0(S-S')$$

で与えられる．U', S' は，圧力 p'，温度 T_0 のときに物質がもつ内部エネルギ

ーとエントロピーである.

つぎに，この中間状態(p', T_0, V)から，環境と同じ温度と圧力の(p_0, T_0, V_0)まで等温変化をさせるときに，取り出しうる最大の仕事量は(27•1)により

$$W_2 = (F' - F_0) + p_0(V - V_0)$$

である．したがって，W_1 と W_2 の和を求めると，$F' = U' - T_0 S'$, $F_0 = U_0 - T_0 S_0$ を使って

$$\begin{aligned} W_1 + W_2 &= U - U' - T_0(S - S') + F' - F_0 + p_0(V - V_0) \\ &= (U - U_0) - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0) \end{aligned}$$

となることがわかる.

そこで，環境の温度が T_0 で圧力が p_0 のときに，温度が T で圧力が p の物質がもつエクセルギーは

$$E(T, p) = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0) \qquad (27•2)$$

であると定義する.

ヘルムホルツの自由エネルギーを用いると(27•2)は

$$E = F - F_0 + (T - T_0)S + P_0(V - V_0) \qquad (27•3)$$

となる．$T = T_0$ ならばエクセルギーは，(25•5)式を導出した議論によって，$F - F_0$ に等しくなりそうであるのに，そうならない．その理由は，$F - F_0$ が転化した仕事のうちで，外の大気(圧力 P_0)に対してなされる無用の分 $P_0(V_0 - V)$ をさしひく必要があるからである.

$E(T, p)$をギブスの自由エネルギーを使って表すとどうなるかについては，読者自ら考えてほしい.

第6章　分子運動と統計

§28. 平均自由行程

ここでまたミクロの世界に戻って，気体分子の衝突を考えよう．§4で述べたように，熱平衡をもたらし，エネルギー等分配を実現するのは，乱雑化の結果であり，それは原子や分子の相互作用(広義の衝突)による．ここでは簡単のために，気体は半径が r の剛体球であるとし，そのうちの1個に着目する．衝突がおこるか否かだけを考えるときには，着目する分子を半径が $2r$ の球と考え，他のすべての分子は大きさのない点であるとしても同じことである．そこで，半径が $2r$ のこの分子が速さ $\langle v\rangle$ で飛びまわるものとすると，単位時間には $4\pi r^2\langle v\rangle$ だけの体積の空間を掃過する．このなかに，他の分子の中心が入っていれば，それと衝突する．気体は体積が V で，その中に分子を N 個含むとす

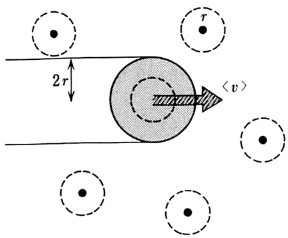


図28•1

ると，$4\pi r^2 \langle v \rangle$ のなかには

$$\nu = 4\pi r^2 \langle v \rangle \frac{N}{V}$$

個だけの分子を含むから，これが，着目する分子が単位時間に行なう衝突の回数である．速さは一般に衝突のたびに変化するが，$\langle v \rangle$ として平均の速さをとっておけば，いつも一定の速さ $\langle v \rangle$ で飛んでいるとした上記の計算でよいであろう．

分子はこうして他の分子とつぎつぎに衝突をくり返すが，1回の衝突とその次の衝突との間に走る距離を**自由行程**という．それの平均値を考えると，**平均自由行程**は

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu} = \frac{1}{4\pi r^2 (N/V)} = \frac{1}{(N/V)\sigma}$$

となる．

$$\sigma = 4\pi r^2$$

は，さっきとは逆に，着目する分子を点と考え，相手を標的とみたてた場合の各標的の大きさ(面積)である．そこでこれを**衝突断面積**と呼ぶ．上の考察では，着目する分子だけが動いているとしたが，本当は他の分子も飛びまわっている．それを考慮した正しい結果は

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,(N/V)\sigma} \tag{28・1}$$

表 28・1　平均自由行程(1気圧，15°C)と分子直径

気体	λ(m)	$2r$(m)
He	18.6×10^{-8}	2.18×10^{-10}
Ne	13.2	2.60
Ar	6.66	3.64
H_2	11.8	2.74
N_2	6.3	3.76
O_2	6.8	3.60
CO_2	4.2	4.60
NH_3	4.5	4.44
CH_4	5.2	4.14

で与えられることがわかっている.

§29. 気体内の分子の分布

(1) こんどは気体のなかの分子が一様にひろがる理由を考えてみることにしよう. 全体の体積を V とし, そのなかに考えた小部分の体積を v とする. v は分子の体積にくらべれば十分大きいとする. 気体では分子は完全に独立に運

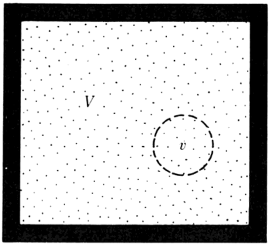


図 29•1

動していると考えても十分によい近似になっている. そうすると, 1 個の分子が V のなかを自由に飛びまわっていて v のなかに存在する確率は

$$p=\frac{v}{V} \tag{29•1}$$

で与えられる.

いま, ある時間にこの v のなかに存在する分子の数が n 個であるような確率 $P(n)$ を求めてみよう. n 個といっても, N 個から選ぶ n 個にはいろいろある. その選び方の総数は ${}_NC_n=N!/n!(N-n)!$ である. このように選んだ n 個が v 内にくる確率 p^n と, 残り $(N-n)$ 個が v でないところにくる確率 $(1-p)^{N-n}$ とを掛けたものが $P(n)$ である.

$$P(n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n(1-p)^{N-n} \tag{29•2}$$

この $P(n)$ をすべての n について加えたものは

$$\sum_{n=0}^{N} P(n) = \sum_{n=0}^{N} {}_N C_n p^n (1-p)^{N-n} = \{p+(1-p)\}^N = 1$$

である.

$P(n)$が最大になるnを求めよう．対数関数は単調増大であるから$P(n)$のかわりに$\log P(n)$の最大になるnを求めればよい．そのとき，十分大きいMに対して成り立つスターリングの公式

$$\log M! = M \log M - M \qquad (29\cdot3)$$

を使う．そして，nが連続変数であるようにみなして，$\log P(n)$をnで微分したものを0とおく．そうすると容易に$\log P(n)$を最大にするnとして

$$n = n_0 = Np \qquad (29\cdot4)$$

が得られる．これは，N個の分子が体積Vのなかに一様に分布しているとしたときに，体積vのなかには$N(v/V) = Np$だけ見出されるわけであるから，当然の結果と言える.

(2)　そこで，この$n = n_0$付近における$P(n)$の様子を調べてみる.

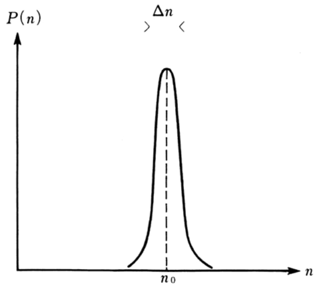


図 29・2

$$n = N(p+x)$$

とおいて$\log[P(n)/P(n_0)]$に代入し，$|x| \ll 1$としてxのべき級数に展開し*，x^3以上を省略すると，

$$\log \frac{P(n)}{P(n_0)} = -\frac{Nx^2}{2p(1-p)} \qquad (29\cdot5)$$

---

*　$\log(1+\varepsilon) = \varepsilon - \frac{1}{2}\varepsilon^2 + \cdots$　を用いる.

となることがわかる．したがって，$n=n_0$ の近くで $P(n)$ は大体

$$P(n) \doteqdot P(n_0)\exp\left\{-\frac{(n-n_0)^2}{2n_0(1-p)}\right\} \tag{29・6}$$

というガウス関数になっている．その幅は

$$\Delta n \sim 2\times\sqrt{2n_0(1-p)}$$

の程度である(図 29・2)．これと n_0 との比は

$$\frac{\Delta n}{n_0} \sim \sqrt{\frac{8(1-p)}{n_0}} \tag{29・7}$$

であるから，v をよほど小さくとって $n_0\sim 100$ とかそれ以下にでもしないかぎり，Δn は n_0 にくらべてずっと小さい．例えば，気体 1 モルでは $N \doteqdot 6\times 10^{23}$ であるから，その $v/V=10^{-4}$ としても

$$n_0 = N\times 10^{-4} \sim 10^{20}$$

となるから

$$\frac{\Delta n}{n_0} \sim \sqrt{\frac{8}{10^{20}}} \sim 3\times 10^{-10}$$

という小さな数である．Δn は，体積 v 内に見出される分子数は完全に n_0 には等しくなくて多少の**ゆらぎ**はあるが，それが Δn より大きい確率はきわめて小さい，ということである．したがって，$\Delta n/n_0$ が上記のように小さいということは，ゆらぎの相対値が 30 億分の 1 という検出不可能な小さい値であることを意味している．

v がきわめて小さくて $n_0\sim 100$ という程度になると $\Delta n/n_0$ は数分の 1 という程度になる．非常に少数をとると相対的なムラが大きくなるということは，世論調査など統計では必ずおこることである．空気中に浮かんだ煙草の煙の粒子とか，水中に浮かぶコロイド粒子のように，(巨視的に)極めて小さい物のまわりを考えると，このようなゆらぎの相対値がかなりに達する．このため，粒子は上下，左右，前後から同じように気体分子に衝突をされているとは言えなくなるので，よろめくことになる．このような現象は，**ブラウン運動**としてよく知られているものであり，物質が分子原子からできていることを示す実験的な

証拠の一つとなった*.

(3)　いままでは外力などはないとしたので，$p=v/V$ としてよかった．重力が作用していたりするとこうはいかなくなる．重力の存在する場合をまず巨視的に扱ってみよう．気体の温度は一様に T であるとする．

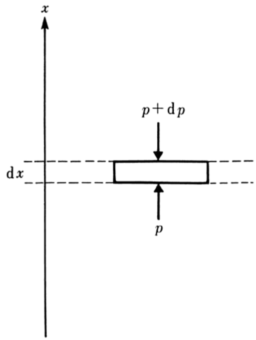


図 29・3

鉛直上向きに x 軸をとり，高さが x のところに考えた，厚さが dx で単位面積をもつ円板状の部分をとる．密度を $\rho(x)$ とすると，この円板部分の気体の質量は $\rho(x)\mathrm{d}x$ であるから，重さは $\rho(x)g\mathrm{d}x$ である．円板の下側の圧力を $p(x)$，上側の圧力を

$$p(x+\mathrm{d}x) = p(x)+\mathrm{d}p$$

とすると，

$$\mathrm{d}p = -\rho(x)g\mathrm{d}x$$

が成り立っているはずである．

一方，気体はボイル-シャルルの法則に従っているとすると，分子量を M として，n モル(nM g)について成り立つ $pV=nRT$ に $V=nM/\rho$ を入れてみればわかるように

$$\rho(x) = Mp/RT = mp/kT \quad (m \text{ は分子の質量})$$

と表せる．これを入れると

* ペラン，玉虫文一訳「原子」(岩波文庫)を参照.

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{mg}{kT}\mathrm{d}x$$

が得られるから，積分して

$$\log p = -\frac{mg}{kT}x + \mathrm{const}$$

すなわち

$$p(x) = p_0 \exp\left(-\frac{mg}{kT}x\right) \tag{29•8}$$

となっていることがわかる．$p_0 = p(0)$ である．これは，空気の温度が一様であるとしたときに，高さとともに気圧がどう変わるかを表す式である．もっと正確な**測高公式**と呼ばれるものを得るには温度の x 依存性を考えねばならない．

§30. マクロとミクロ——等確率の原理

気体のなかには速い分子や遅い分子がいろいろ混じり合っている．これを図式に表すには，図 30•1 のように，速度の成分 v_x, v_y, v_z を座標軸にとって，各分子の速度をこの 3 次元「速度空間」内の 1 点で代表させればよい．そうすると気体全体は分子の個数 N に等しい数の，このような点の集まりで表されることになる．

分子は絶えず互いに衝突し，壁で反射するから，これらの代表点もめまぐる

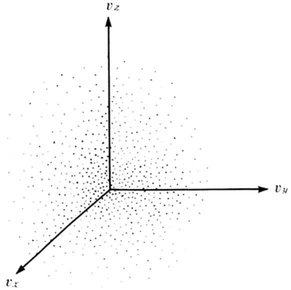


図 30•1

しく速度空間内を飛び移っている．熱平衡状態というのは，各代表点は動いていても，全体としての点の「分布」が時間的に変化しない定常的なものになっている状態である，と考えられる．では，そのような状態では，点の分布は一体どのようになっているのであろうか．

それを調べるために，速度空間を野球場や国技館の観客席のようなものとみたて，分子の速度を表す代表点(以下単に「分子」と呼ぶ)を観客のように考えることにしよう．そうすると，こういう疑問が生じるに違いない．野球場などでは席がきまっているのに，速度空間では分子は連続的にどんな位置を占めてもいいから，うまく対応がつけにくいのではないか．

ところが，分子のようにミクロの粒子を扱うには，本当は量子力学というものを適用しなければならず，それによると，気体が一辺の長さ l の立方体内に入っているときには，分子の運動量の各成分は (h/l) の整数(0，正負)倍でなくてはならないことがわかっている．ここで h は，プランク定数と呼ばれる定数で，その値 $(6.63\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot sec})$ が非常に小さいため，多くの場合に，このような不連続性が目立たないのである．

$$mv_x=\frac{h}{l}n_x,\quad mv_y=\frac{h}{l}n_y,\quad mv_z=\frac{h}{l}n_z$$

そこで，速度空間を幅 h/ml の細かいマス目にきざんで碁盤の面を3次元にしたようなものを考えることにし，分子をその中に置くときには，碁石と同じように，碁盤の目に相当するところにだけくるようにすればよい．3次元ではうまく描けないので，2次元の場合を示したのが図30•2である．

いま，重力のような外力はないものとすると，分子のもつエネルギーは運動エネルギー

$$\varepsilon=\frac{m}{2}(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)$$

だけである．したがって，速度空間の原点に近いあたりは ε が小さく，原点から遠くなるにつれて，原点からの距離の2乗に比例してエネルギーが高くなる．そこで，0K ですべての分子が静止してしまった状態(気体ではありえない

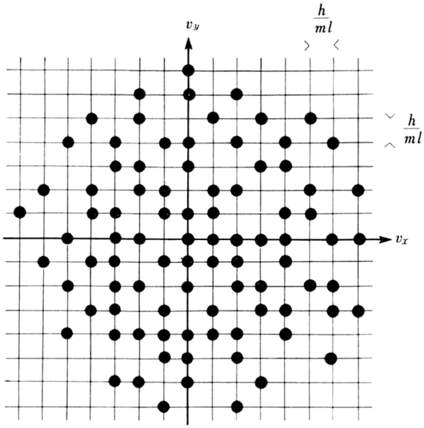


図 30•2 2次元速度空間の「量子化」. 分子は碁盤の目に相当するところを占める.

が)では，すべての分子は原点を占めることになる.(野球場ではそういうわけにはいかないから，こんな場合には上の比喩はあまり適切でない.)温度が高いと，速い分子が多くなるから，分子の分布はひろがり，図 30•2 のようになってくるであろう.

さて，熱平衡状態における分子の分布といっても，いつどことどこの碁盤の目を分子が占め，それがどういうように変化したか，というような細かいことは到底測れるものではない. マクロに測れるのは，もっとずっと粗い話である. そこで，速度空間を，原点を中心とした同心球面で図 30•3 のように分けて考えることにする. 球面で分けたのは，エネルギー ε が中心からの距離によって変化するからである. 国技館で土俵に近いところから遠いところへと，しだいに座席の料金が安くなっていくように，速度空間の席にも等級をつけるのである. つまり，球殻に内側から順に番号を $1, 2, 3, \cdots$ というようにつけ，座席料金のかわりに，それぞれの球殻内の点のエネルギーの平均値を用い，それを $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \cdots$ と書くことにする. 各球殻内にある座席の数(碁盤の目の数)を $Z_1, Z_2, Z_3, \cdots$ とする. 球殻の分け方は，これらの Z_i や，そこを占める分子の数

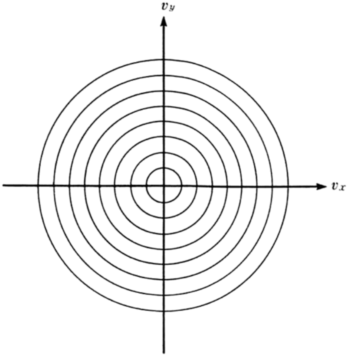


図 30・3

N_i が十分に大きくて，それらに対してスターリングの公式が適用でき，N_i のゆらぎが N_i にくらべて十分小さくなるようにするのである.

さて，これらの球殻(内のマス目)に存在する分子の数を $N_1, N_2, N_3, \cdots$ とすると，全分子数 N と気体の全エネルギー U は

$$N = \sum_i N_i \tag{30・1}$$

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i \tag{30・2}$$

で与えられる．マクロにわかるのはこの $N_1, N_2, N_3, \cdots$ までであって，それよりも細かいこと(N_i 個の分子が Z_i 個の座席にどう分布しているか)はミクロの知見に属すると考えよう．そうすると，マクロには同じと見える状態でも，ミクロに見たとすれば異るたくさんの状態が裏に隠れていることになる．そのようなミクロに異る状態の数をかぞえてみることにしよう.

マクロにみて，エネルギーが ε_1 の分子が N_1 個，エネルギーが ε_2 の分子が N_2 個，エネルギーが ε_3 の分子が N_3 個，…であるような状態をミクロに調べたとしたときに，$W(N_1, N_2, N_3, \cdots)$ 個の異る状態があったとする．この $W(N_1, N_2, N_3, \cdots)$ は，N 個の分子をどのように $N_1, N_2, N_3, \cdots$ に分けるか，そうして分けられた N_1 個の分子をどのように Z_1 個の席にすわらせ，N_2 をどのように Z_2 個の席にすわらせ，……といったことの違いを区別する数である．まず，N

個のうちのどの N_1 個を選ぶかという選び方は

$$ {}_N C_{N_1} = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!} $$

通り存在する．つぎに，残り $N-N_1$ 個のうちからどの N_2 個を選ぶかは

$$ {}_{N-N_1} C_{N_2} = \frac{(N-N_1)!}{N_2!\,(N-N_1-N_2)!} $$

通り存在する．そのつぎは $N-N_1-N_2$ 個から N_3 個を選ぶ仕方であるから

$$ {}_{N-N_1-N_2} C_{N_3} = \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!\,(N-N_1-N_2-N_3)!} $$

通りである．これをくり返せば，N 個の分子を $N_1, N_2, N_3, \cdots$ に分ける分け方の数として

$$ \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!} \times \frac{(N-N_1)!}{N_2!\,(N-N_1-N_2)!} \times \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!\,(N-N_1-N_2-N_3)!} \times \cdots $$
$$ = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\cdots} $$

が得られる．

つぎに，各球殻に割り当てられた N_i 個の分子を，Z_i 個の席にどうすわらせるか，を考えてみよう．座席とちがって，1つのマス目に複数個の分子がきてもかまわない*(同じ速度をもつ分子が2個以上あってもよい)ので，すべての分子に Z_i 通りの選択の自由があるから，すわり方の種類は ${Z_i}^{N_i}$ である．したがって，すべての球殻についてこれを考え，上記の分け方をも考慮すると

$$ W(N_1, N_2, \cdots) = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\cdots} {Z_1}^{N_1} {Z_2}^{N_2} \cdots \qquad (30\cdot3) $$

が得られる．

いまは，$N_1, N_2, N_3, \cdots$ をきめたときに，マクロには区別できないがミクロには異る状態が $W(N_1, N_2, \cdots)$ だけ存在するとして，(30•3)を求めた．(30•1)と(30•2)という制限に反していない $(N_1, N_2, \cdots)$ という数の組はたくさんあり，それぞれについて(30•3)だけのミクロ状態が存在する．これらのミクロ状態は，どれが特に実現しやすく，どれは実現しにくい，ということはない．した

* 本格的に量子論をとり入れ，電子のような粒子を扱うと，このことが許されなくなる．付録参照．

がって，(30•1)，(30•2)を満たすすべての$(N_1, N_2, \cdots)$に対する$W(N_1, N_2, \cdots)$の和の数だけ存在するミクロの状態は，すべて同じ確率でおこると考えてよいであろう．何か特別な制限をつけた場合は別として，これらがすべて許され，同じ確率でおこっているのが「熱平衡」の状態である，と考えるのが自然である．これを**等確率の原理**または**等重率の原理**と呼ぶ．

分子間の衝突，分子と壁との衝突によって，分子の速度はつねにめまぐるしく変わるが，それによって，$\sum W(N_1, N_2, \cdots)$個のミクロ状態のうちの一つから他へと，絶えず移り変わりが行なわれ，われわれが粗いマクロな観測で見ているのは，これらすべてのミクロ状態のいわば平均である．

前節の前半では，分子の位置について調べた．気体を入れた容器を細かく分けた(細かくといってもマクロにみて細かく，ということ)と考えて，その体積を$v_1, v_2, \cdots$とする．それらの「細胞」内に存在する分子の数を$N_1, N_2, \cdots$とすると，これらは分子の出入によって絶えず変化する．しかし，分け方がミクロではなくマクロの寸法であれば，$N_1, N_2, \cdots$はそれぞれ$Nv_1/V, Nv_2/V, \cdots$にほとんど等しく，それからのはずれ(ゆらぎ)は，割合いとしてはきわめて小さい．この場合には制限は(30•1)だけであるが，これを満たす$(N_1, N_2, \cdots)$はいろいろあり，極端なものとしては$(N, 0, 0, \cdots)$といったものも可能である．そして，そのあらゆる場合が同じ確率で実現する．しかし，そのあらゆる可能な場合のうちの圧倒的な大部分は

$$N_1 = \bar{N}_1 \equiv N\frac{v_1}{V},\ \ N_2 = \bar{N}_2 = N\frac{v_2}{V}, \cdots$$

という値の組$(\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots)$に集中している．図29•2のピークが鋭い極大になっているということは，それを示している．

同じことは速度の分布についても言えるのであって，$W(N_1, N_2, \cdots)$をN_1, $N_2, \cdots$の関数としてみると，

$$N_1 = \bar{N}_1, \qquad N_2 = \bar{N}_2, \cdots$$

というある特定の値の組$(\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots)$のところできわめて鋭い極大をもつことが知られている．そこで，この$\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots$を求めることができれば，気体内の

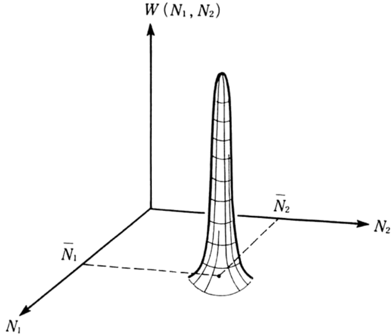


図 30•4

分子の速度をマクロに調べたときには，エネルギー ε_1 をもつ分子は $\bar{N}_1, \varepsilon_2$ をもつ分子は $\bar{N}_2, \cdots$ であって，それからのはずれ(ゆらぎ)はごく僅かにすぎない，ということになるであろう．したがって，この $\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots$ が求まれば，それが熱平衡状態における分布であると主張することができるであろう．そこで，熱平衡における分布を求める問題は，$W(N_1, N_2, \cdots)$ を極大にするような $N_1, N_2, \cdots$ を，(30•1) と (30•2) という条件のもとで求めるという問題に帰着することがわかる．

§31. マクスウェルの速度分布則

ここでいよいよ，(30•1) と (30•2) という条件つきで，(30•3) を極大にするような $N_1, N_2, \cdots$ を求める，という課題にとり組むことにしよう．(30•3) のかわりにその自然対数をとって，それの極大点を求めても同じであるから，W の対数をとってみると，スターリングの公式を用いて

$$\log W(N_1, N_2, \cdots) = N \log N - N + \sum_i N_i (\log Z_i - \log N_i + 1) \quad (31•1)$$

となる．$N_1, N_2, \cdots$ は本当は整数値のみをとるのであるが，連続変数のように考えると，これを $N_1, N_2, \cdots$ で偏微分した偏微分係数がすべて 0 になるのが極

大点である．しかしそれでは(30•1)と(30•2)が考慮に入らない．これらを考慮に入れるためには，$\log W$ に，(30•1)の α 倍と，(30•2)の $-\beta$ 倍とを加えたもの

$$\log W(N_1, N_2, \cdots)+\alpha N-\beta E = N\log N-N+\sum_i N_i\left(\log\frac{Z_i}{N_i}+\alpha-\beta\varepsilon_i-1\right)$$

をつくり，これを条件なしで考えればよい，というのがラグランジュの未定係数法と呼ばれる方法である．α と $-\beta$ は未定の係数(定数)であって，あとで(30•1)，(30•2)を満たすようにきめてやればよいのである．β でなく $-\beta$ としたのは，あとでこれをきめると負の数になることを知っているからそうしただけである．

この手続きは，つぎのように考えてもよい．極大値を与える $\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots$ が求められたとすると，その付近で $N_1, N_2, \cdots$ を微小量 $\delta N_1, \delta N_2, \cdots$ だけ変化させても $\log W$ の値は変化しないから

$$\delta\log W = \left(\frac{\partial\log W}{\partial N_1}\right)_{\bar{N}}\delta N_1+\left(\frac{\partial\log W}{\partial N_2}\right)_{\bar{N}}\delta N_2+\cdots = 0 \tag{i}$$

である．ただし添字の $\bar{N}$ は，かっこ内の偏微分係数の $N_1=\bar{N}_1, N_2=\bar{N}_2, \cdots$ における値をとれ，という意味である．ところで，$\delta N_1, \delta N_2, \cdots$ はすべて独立ではなく，(30•1)と(30•2)が要求する

$$\delta N_1+\delta N_2+\cdots = 0 \tag{ii}$$

$$\varepsilon_1\delta N_1+\varepsilon_2\delta N_2+\cdots = 0 \tag{iii}$$

を満たしていなければならない．そこで(i)と(ii)の α 倍，(iii)の $-\beta$ 倍の和

$$\sum_i\left[\left(\frac{\partial\log W}{\partial N_i}\right)_{\bar{N}}+\alpha-\beta\varepsilon_i\right]\delta N_i = 0$$

において，$\delta N_3, \delta N_4, \cdots$ はすべて任意にとってよいが，δN_1 と δN_2 は(ii)と(iii)からきめることにしておく．そうすると，$i=3, 4, \cdots$ に対しては

$$\left(\frac{\partial\log W}{\partial N_i}\right)_{\bar{N}}+\alpha-\beta\varepsilon_i = 0 \tag{31•2}$$

でなくてはならない．ところが α と β はかってに導入した数であるから，$i=1$ と $i=2$ に対する(31•2)式を満たすようにとる，ということにしても何らさし

つかえはない．結局すべての $i=1,2,3,\cdots$ に対して(31•2)が成り立たねばならない，ということになる．(31•1)を用いて $\partial\log W/\partial N_i$ を求めて入れれば

$$\log\frac{Z_i}{N_i}+\alpha-\beta\varepsilon_i=0$$

となるから

$$\bar{N}_i=Z_i\mathrm{e}^{\alpha-\beta\varepsilon_i} \tag{31•3}$$

が得られる．

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i}=\mathrm{e}^{\alpha-\beta\varepsilon_i} \tag{31•4}$$

は，i 番目の球殻内の 1 つの碁盤の目を占める分子数の平均値である．α と β は

$$\sum_i\bar{N}_i=N,\qquad\sum_i\bar{N}_i\varepsilon_i=U \tag{31•5}$$

からきめられるが，そのきめ方は具体例で示す．

(31•3)～(31•5)は気体に限らずに使える一般式なので，これをもっと具体的に理想気体の場合らしく変形しよう．図 30•1～図 30•3 の速度空間に戻って，i 番目の球殻を，半径が v と $v+\mathrm{d}v$ の 2 球面ではさまれた部分ということにする．体積は $4\pi v^2\mathrm{d}v$ であるから，この中に含まれる碁盤目の数 Z_i は

$$Z_i=\frac{4\pi v^2\mathrm{d}v}{(h/ml)^3}$$

この球殻部分に対応するエネルギーの値 ε_i は

$$\varepsilon_i=\frac{1}{2}mv^2$$

である．したがって，この球殻内，つまり速さが v と $v+\mathrm{d}v$ の間にあるような分子の数は，(31•3)により，$l^3=V$ として

$$\bar{N}_i=\frac{4\pi Vm^3}{h^3}\mathrm{e}^{\alpha}\,\mathrm{e}^{-\beta mv^2/2}v^2\mathrm{d}v$$

と書ける．α はいまからきめるので，これを含めて比例定数 K を

$$\bar{N}_i=K\mathrm{e}^{-\beta mv^2/2}v^2\mathrm{d}v \tag{31•6}$$

のようにおいても同じことである．これを i について合計したもの，つまり v について積分したものが，気体中の全分子数 N に等しいから

$$N = K\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta m v^2/2}\, v^2 \mathrm{d}v$$

となるはずである．公式*を用いて定積分を求めれば

$$N = K\frac{\sqrt{\pi}}{4(\beta m/2)^{3/2}} \tag{31・7}$$

が得られる．気体のエネルギー $U=\sum \overline{N}_i\varepsilon_i$ も同様に計算すれば

$$U = K\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta m v^2/2}\frac{m}{2}v^2 v^2 \mathrm{d}v = \frac{mK}{2}\frac{3\sqrt{\pi}}{8(\beta m/2)^{5/2}}$$

となる．この2式をくらべると

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2\beta}$$

であることがわかるが，いま考えている単原子分子理想気体では(4・6)式が示すように

$$\frac{U}{N} = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3kT}{2}$$

となっている．したがって β は温度 T と

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{31・8}$$

という関係をもつ量であることがわかる．これを(31・7)に入れれば K がきまる．それを(31・6)に入れれば

［速さが v と $v+\mathrm{d}v$ の間にある分子の数］

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} N\mathrm{e}^{-(1/2)mv^2/kT}\, v^2\mathrm{d}v \tag{31・9}$$

という気体分子の速さに関する分布関数が求められる．

(31・9)に v をかけて積分したものは $N\langle v\rangle$ に等しい．このことから

$$\langle v\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \tag{31・10}$$

一方，$\langle mv^2/2\rangle = 3kT/2$ であるから，$\langle v^2\rangle = 3kT/m$，したがって

---

* $\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{e}^{-ax^2}x^2\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}}$，$\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{e}^{-ax^2}x^4\mathrm{d}x = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}}$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} \tag{31•11}$$

は $\langle v \rangle$ とは等しくない．上の２式から

$$\frac{\langle v \rangle}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}} = 0.921$$

がわかる．

(31•9)式は，体積が $4\pi v^2 \mathrm{d}v$ の球殻内に分布する分子の平均数であるが，これは球殻内では一様であるとみてよい．したがって，速度空間内の原点から v の距離のところの分子の分布の密度は(31•9)式を $4\pi v^2 \mathrm{d}v$ で割ったものに等しい．ゆえに，速度成分が

$$\begin{cases} v_x \text{ と } v_x + \mathrm{d}v_x \\ v_y \text{ と } v_y + \mathrm{d}v_y \\ v_z \text{ と } v_z + \mathrm{d}v_z \end{cases}$$

の間にあるような分子，つまり図 31•1 の小さな直方体(体積 $\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$)のな

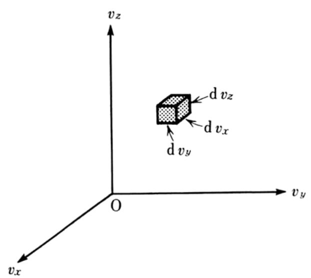


図 31•1

かに速度をもつような分子の数は

$$N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \tag{31•12}$$

で与えられる．これを**マクスウェル-ボルツマンの速度分布則**という．

§32. 温度とボルツマン因子

気体分子の速度分布を求めるときに使った方法は，もっと一般の場合にも使うことができるものである．あるマクロの系が，同等なたくさん(N個)のミクロの系からできており，それらミクロの系は互いにほぼ独立であって，マクロ系全体のエネルギーがそれらミクロ系のもつエネルギーの和で表されればよい．ミクロ系がとりうるエネルギーの値を$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \cdots$とし，$N$個のうちでエネルギー$\varepsilon_1$をとっているものの数を$N_1$，エネルギー$\varepsilon_2$の状態をとっているものの数を$N_2, \cdots$というように定めれば，前述の議論は全くそのまま適用できる．

例えば§36で述べる常磁性体は，ミクロの磁石(原子あるいは分子が小さい磁石のようにふるまう)が多数集まってできているものであるが，それら磁石の向きは互いにほとんど独立なので，上記のような扱いが可能である．

理想気体では$\beta=1/kT$であったが，他の場合はどうであろうか．それを考えるには，一定量の理想気体(aとする)と，これに接触している他の系(bとする)とを同時に扱ってみればよい．

$$N^{\mathrm{a}} = \sum_i N_i^{\mathrm{a}}, \quad N^{\mathrm{b}} = \sum_j N_j^{\mathrm{b}} \tag{32·1}$$

$$U^{\mathrm{a}} + U^{\mathrm{b}} \equiv \sum_i (N_i^{\mathrm{a}}\varepsilon_i^{\mathrm{a}} + N_i^{\mathrm{b}}\varepsilon_i^{\mathrm{b}}) \tag{32·2}$$

が一定であるという条件のもとで，

$$W = W^{\mathrm{a}}(N_1^{\mathrm{a}}, N_2^{\mathrm{a}}, \cdots)\, W^{\mathrm{b}}(N_1^{\mathrm{b}}, N_2^{\mathrm{b}}, \cdots)$$

の対数

$$\log W = \log W^{\mathrm{a}}(N_1^{\mathrm{a}}, N_2^{\mathrm{a}}, \cdots) + \log W^{\mathrm{b}}(N_1^{\mathrm{b}}, N_2^{\mathrm{b}}, \cdots)$$

を極大にするような$N_1^{\mathrm{a}}, N_2^{\mathrm{a}}, \cdots, N_1^{\mathrm{b}}, N_2^{\mathrm{b}}, \cdots$を求めるのである．ラグランジュの未定係数を$\alpha^{\mathrm{a}}, \alpha^{\mathrm{b}}, -\beta$として，条件なしで

$$\log W^{\mathrm{a}} + \log W^{\mathrm{b}} + \alpha^{\mathrm{a}} N^{\mathrm{a}} + \alpha^{\mathrm{b}} N^{\mathrm{b}} - \beta(U^{\mathrm{a}} + U^{\mathrm{b}})$$

の極大になるところを探せばよい．この式はすべてaに関するものとbに関するものとの和になっているから，偏微分係数を0とおいた式も，両方を別々に

扱ったときと同じものが並ぶだけであり，それから(31•3)と全く同じ式が，aとbのそれぞれに対して出てくることになる．

(32.2)式は，aとbを合わせたもののエネルギーが一定，ということを条件づけている．つまり，aとbの間でエネルギーのやりとりが許されているのである．このために，β はaとbの両方に共通な1個だけしか現われない．したがって，接触していてエネルギーのやりとりが自由な2つの系は熱平衡のときに共通の β をもつことになる．このことから，β が等しいということは温度が等しいということと同じではないか，と想像がつく．実際一方のaが理想気体のときには $\beta=1/kT$ なのであるから，これと接触した熱平衡状態にある系の β も $1/kT$ であることがわかる．

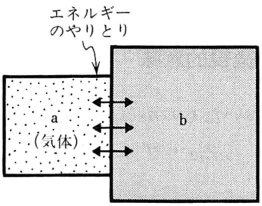


図 32•1

以上のことから，気体でなくても，ほぼ独立なミクロ系の集まりからできているマクロの系が温度 T の熱平衡状態にあるとき，それを構成するミクロの系には(31•4)式で $\beta=1/kT$ としたものを適用できることになる．

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i} = C\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT} \qquad (32\text{•}3)$$

e^{α} は比例係数なので C と置いた．気体のときには(32•3)は碁盤の目の1個を占める分子数の平均を表す．あるいは，1個の分子に着目すると，それの速度は§28で見たようにめまぐるしく変化するが，1つの碁盤の目のところにくる確率は(32•3)式の $1/N$ である，と言うことができる．つまり，エネルギーが ε であるような1つの状態をとる確率は $\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}$ に比例する．これは，気体でなく

てもそうなっているのである．この $e^{-\varepsilon/kT}$ という表式は，統計力学でよく現れるもので，**ボルツマン因子**と呼ばれている．

気体も，重力を受けているときには，分子のエネルギーは

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + mgx \qquad (x \text{ は高さ})$$

となる．したがって，ボルツマン因子は

$$e^{-mv^2/2kT} \times e^{-mgx/kT}$$

という式で与えられる．速さに関しては第1の因子がマクスウェルの分布を与えるが，それだけでなく，空間分布も一様でなくなり，$e^{-mgx/kT}$ に比例することになる．これは(29•8)式でマクロに求めたものにほかならない．

§33. エントロピーの微視的意味

(31•4)式で $\beta=1/kT$ とおいたものから

$$Z_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-\alpha}\overline{N}_i$$

を得るから

$$\zeta = \sum_i Z_i e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{33•1}$$

という量を定義すると，

$$\zeta = e^{-\alpha}\sum_i \overline{N}_i = Ne^{-\alpha} \qquad \therefore \quad \alpha = \log N - \log\zeta$$

となっている．この ζ を**分配関数**または**状態和**という．

ζ あるいはその対数が求められると，それからいろいろな量が計算できて便利である．例えば $\log\zeta$ を T で微分すると

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial T}\log\zeta = \frac{1}{\zeta}\frac{\partial\zeta}{\partial T} &= \frac{1}{\zeta}\sum_i Z_i \frac{\partial}{\partial T}e^{-\varepsilon_i/kT} \\ &= \frac{1}{\zeta}\frac{1}{kT^2}\sum_i \varepsilon_i Z_i e^{-\varepsilon_i/kT} \\ &= \frac{1}{kT^2}\frac{e^{-\alpha}\sum \overline{N}_i\varepsilon_i}{Ne^{-\alpha}}\end{aligned}$$

$$= \frac{U}{NkT^2} \tag{33・2}$$

となって U が求められる.

こんどはエントロピーを考える. 統計力学を確立したボルツマン(Ludwig Boltzmann, 1844-1906)の墓に刻んである有名なエントロピーの式

$$S = k \log W(\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots) \tag{33・3}$$

から出発してみよう. $W(\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots)$ に(30・3)を入れると,

$$\frac{S}{k} = N \log N - N - (\sum_i \bar{N}_i \log \bar{N}_i - \sum_i \bar{N}_i) + \sum_i \bar{N}_i \log Z_i$$

$$= N \log N - \sum_i \bar{N}_i \log(\bar{N}_i/Z_i)$$

を得るが, この $\bar{N}_i$ に $Z_i \exp(\alpha - \varepsilon_i/kT)$ を入れると

$$\frac{S}{k} = N \log N - \sum_i \bar{N}_i \left(\alpha - \frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

$$= N \log N - N\alpha + \frac{1}{kT} \sum_i \bar{N}_i \varepsilon_i$$

$$= N \log \zeta + \frac{U}{kT}$$

となるから

$$S = Nk \log \zeta + \frac{U}{T}$$

を得る.

いま, V と T を変数にとり, V を固定したまま温度 T を $\mathrm{d}T$ だけ変えたとする. V を固定しておくと ε_i や Z_i は変化しない. このときの S の変化は

$$\mathrm{d}S = Nk\left(\frac{\partial}{\partial T} \log \zeta\right)\mathrm{d}T + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{U}{T}\right)\mathrm{d}T$$

$$= Nk\left(\frac{\partial}{\partial T} \log \zeta\right)\mathrm{d}T + \frac{\mathrm{d}U}{T} - \frac{U}{T^2}\mathrm{d}T$$

となるが, (33・2)を用いると

$$\mathrm{d}S = \frac{U}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{\mathrm{d}U}{T} - \frac{U}{T^2}\mathrm{d}T = \frac{\mathrm{d}U}{T}$$

と簡単になる．V が一定だから仕事のやりとりはなく，$\mathrm{d}U=\mathrm{d}'Q$ である．したがって

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}'Q}{T}$$

となって，マクロに定義したエントロピーと上記の S が一致することがわかる．つまり，エントロピーをミクロに定義する式が(33•3)である．

$W(N_1, N_2, \cdots)$ というのは，マクロに測れるエネルギーの分布 $N_1, N_2, \cdots$ が同じでも，ミクロには異る状態がこれだけ存在するという数である．これを**熱力学的重率**とか**アプリオリ確率**などと呼ぶことがある．$N=\sum N_i$ と $U=\sum N_i\varepsilon_i$ が同じでも，$W(N_1, N_2, \cdots)$ は $N_1, N_2, \cdots$ のとり方によって非常に異る．気体のうちの一部分だけが非常に高温で残りは低温であるようなマクロの状態は，速度空間内の分子分布で表せば図 33•1(a)のようなものであろうが，このような状態は図 30•4 で表せば，ピークから離れたところにあることになる．した

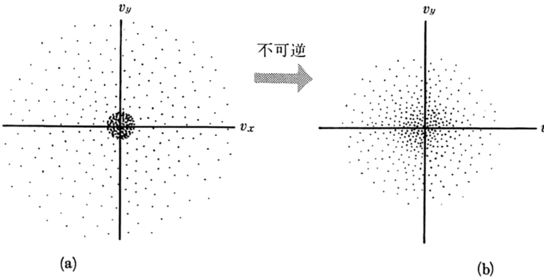


図 33•1

がってその $W(N_1, N_2, \cdots)$ は $W(\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots)$ よりはずっと小さい．熱平衡になるということは，このように偏った特殊の状態だけではなく，$\sum N_i=N$ と $\sum N_i\varepsilon_i=U$ に矛盾しないあらゆるミクロ状態がすべて同じ確率で実現されるようになるということである．図 30•4 のピークは非常に鋭いので，このことは実際上 $(N_1, N_2, \cdots)\to(\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots)$ を表していると言ってよい．このとき熱力学的重率 W は小さな値 $W(N_1, N_2, \cdots)$ から，許される限りの最大の値 $W(\bar{N}_1,$

$\bar{N}_2, \cdots$)に増大することになる．したがって，その対数の k 倍であるエントロピー S も増大する．

マクロには同一の状態に見えるものも，ミクロには異るたくさんの状態のいわば重ね合わせになっているので，そのミクロに見た多様性(W で表される)の大小を表すのが，そのマクロ状態のエントロピーの大小である，と言うことができよう．気体の分子が全部器の左半分に入っているような状態と，全体に広がっている状態とをくらべてみよう．分子のもつ速度がどうなっているかということによる多様性は共通であるが，位置に関していえば，どの分子についても全体に広がっている方が，選択の自由度が 2 倍になっている．したがって N 個全部では位置に関する多様さは 2^N 倍になる．つまり，全体に広がっている気体の W は，他の条件(速度分布など)が同じなら，左半分に閉じこめられているときの W の 2^N 倍である．したがって，気体は体積が 2 倍に自由膨張をすると，エントロピーが $k \log 2^N = Nk \log 2$ だけ増す．

第7章　磁性体の初等理論

§34. 磁場と磁気分極

いままでは，系に加える仕事としては圧力による圧縮 $d'W=-p\mathrm{d}V$ だけを主として扱ってきた．例外として§21でゴムの張力を考えた．ここでは別の例として，磁性体の磁化を考えることにする．

場所によって値が異る場合は熱力学にとって本質的でない煩雑さをもつから，すべて一様な場合を考えよう．一様な磁場(磁界)をつくるには，長いソレノイドを使う．ソレノイドに電流 i を流すとその内部にできる磁場(の強さ)*

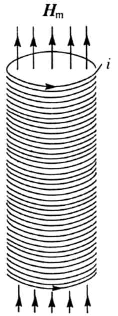


図 34・1

* 電磁気学では H で表わすが，エンタルピーと混同しないように H_{m} と記す．

$\boldsymbol{H}_\mathrm{m}$ はソレノイドの軸に平行で，その大きさは

$$H_\mathrm{m} = ni \tag{34·1}$$

で与えられる．n はソレノイドの単位長さあたりの巻数である．磁場があると，それに応じて磁束ができる．磁束のでき方は，磁束密度 $\boldsymbol{B}$ で表され，ソレノイド内が真空ならば $B=\mu_0 H_\mathrm{m}$ (μ_0 は真空の透磁率) となるが，磁性体があれば B は $\mu_0 H_\mathrm{m}$ とは違う値になる．

ソレノイドの断面積を A とすると，ソレノイドを貫く磁束は $\Phi=BA$ であり，i が時間変化して B がそれに応じて変化すると Φ も変化するので，ファラデーの電磁誘導の法則に従って，ソレノイドの1巻きごとに誘導起電力

$$E = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = -A\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}$$

が現れる．電流を流し続けるためには，この誘導起電力に抗して仕事(正のときも負のときもある)をしてやらなければならない．1巻きごとに費される電力(仕事率)は，

$$-iE = iA\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}$$

で計算される．長いソレノイドの途中の l だけの部分を考えれば，巻数は nl であるから，仕事率は上記の nl 倍になる．それを $\mathrm{d}t$ 倍すれば，コイルに電流を流そうとする外部起電力が $\mathrm{d}t$ 時間にこの部分にする仕事として

$$\mathrm{d}'W = inlA\mathrm{d}B$$

が得られる．lA はソレノイドの長さ l だけの部分が囲む体積であるから，これを V と記すことにし，$ni=H_\mathrm{m}$ であることを使えば

$$\mathrm{d}'W = VH_\mathrm{m}\mathrm{d}B$$

という表式が得られる．これは体積に比例する形になっているから，単位体積について考えれば $\mathrm{d}'w=H_\mathrm{m}\mathrm{d}B$ という式になる．

これでわかるように，真空をも含めた広義の磁性体*に，磁場の強さ H_m という形の「外力」を加えると，磁束密度 B の変化という形で「応答」がおこる．

* 真空も電磁場という形でエネルギーを蓄える．熱放射だけでなく，静的な電磁場もそうである．

これは，気体に圧力を加えて体積を変化させるのに対応している．気体の場合の $-p$ に対応するのが磁場の強さ H_{m}，体積 V に対応するのが VB である．

普通の意味の磁性体をソレノイドの内部につめる場合には B は真空のときの値 $B_0\equiv\mu_0 H_{\mathrm{m}}$ とは違ってくるが，このときには B を B_0 と $B-B_0$ の和と考え，前者は真空，後者が磁性体の寄与であると考える．方向と向きまで考えたベクトルで表した $\boldsymbol{P}_{\mathrm{m}}=\boldsymbol{B}-\boldsymbol{B}_0$ のことを，その磁性体の**磁気分極**と呼んでいる．

そうすると，真空を別にして，磁性体だけになされる仕事は

$$d'W = VH_{\mathrm{m}}dP_{\mathrm{m}} \tag{34•2}$$

という式で表されることがわかる．

気体で p と V の関係が状態方程式で表されたように，磁場の強さ H_{m} と磁気分極 P_{m} の関係を示す「状態方程式」は磁性体の性質を表す．多くの常磁性体は

$$P_{\mathrm{m}} = C\frac{H_{\mathrm{m}}}{T} \qquad (C\text{ は定数}) \tag{34•3}$$

に従う．これを**キュリーの法則**という．物によっては

$$P_{\mathrm{m}} = C\frac{H_{\mathrm{m}}}{T-T_{\mathrm{c}}} \qquad (C, T_{\mathrm{c}}\text{ は定数}) \tag{34•4}$$

という**キュリー－ワイスの法則**に従う．なぜこのようになるかということは，気体の状態方程式がそうであったように，物質のミクロな構造に立ち入らなければわからない．現象論としての熱力学では，これらは天下りに与えられたものとして扱うのである．

§35. 磁性体の熱力学

(1)　磁性体の体積 V は一定とし，仕事はもっぱら(34•2)式の形でやりとりされるものとする．以下，温度 T と磁場 H_{m} とを変数と考える．第1法則は

$$d'Q = dU - VH_{\mathrm{m}}dP_{\mathrm{m}}$$

であるが，準静的変化を考えると $d'Q=TdS$ と書けるから，この式は

$$TdS = dU - VH_m dP_m \tag{35•1}$$

となる．ギブスの自由エネルギーは

$$G = U - TS - VH_m P_m \tag{35•2}$$

で定義すればよい．そうすると

$$dG = dU - TdS - SdT - VH_m dP_m - VP_m dH_m$$

に(35•1)を使って

$$dG = -SdT - VP_m dH_m \tag{35•3}$$

を得る．したがって

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H_m}, \quad -VP_m = \left(\frac{\partial G}{\partial H_m}\right)_T \tag{35•4}$$

がわかり，マクスウェルの関係式を出したのと同様にして

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_m}\right)_T = V\left(\frac{\partial P_m}{\partial T}\right)_{H_m} \tag{35•5}$$

が得られる．もしこの磁性体がキュリー－ワイスの法則(34•4)に従うとすれば

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_m}\right)_T = \frac{-VCH_m}{(T-T_c)^2} \tag{35•6}$$

となる．

いま $d'Q = TdS$ で S を $S(H_m, T)$ とみれば

$$d'Q = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial H_m}\right)_T dH_m + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H_m} dT\right]$$

と書けるが，H_m を一定にしたときの熱容量を C_H とすると

$$C_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H_m} \tag{35•7}$$

と表せるから，これと(35•6)とを上の式に代入すれば

$$d'Q = -\frac{VCH_m T}{(T-T_c)^2} dH_m + C_H dT$$

を得る．断熱的に H_m を変化させる場合を考えると，$d'Q = 0$ であるから

$$dT = \frac{V}{C_H} \frac{CH_m T}{(T-T_c)^2} dH_m \tag{35•8}$$

となって，H_m の変化に応じた温度変化が生じる．これを**磁気熱効果**という．

断熱変化では $S(H_{\mathrm{m}},T)$ が一定であるから，H_{m} を変えれば T が変わるのである．C_H は C_p とほとんど違いがない．この式の右辺の係数は正であるから，H_{m} を断熱的に小さくすることによって温度を降下させることができる．このようにして低温をつくる方法を**断熱消磁法**という．

(2)　内部エネルギー U とエントロピー S を求めておこう．こんどは T と P_{m} を独立変数と考える．(35•1)を T で割った式

$$\mathrm{d}S=\frac{1}{T}(\mathrm{d}U-VH_{\mathrm{m}}\mathrm{d}P_{\mathrm{m}})$$

から，$\mathrm{d}P_{\mathrm{m}}=0$ とおいて両辺を $\mathrm{d}T$ で割った式として

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_{\mathrm{m}}}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P_{\mathrm{m}}} \tag{35•9}$$

$\mathrm{d}T=0$ とおいて両辺を $\mathrm{d}P_{\mathrm{m}}$ で割った式として

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T-V\frac{H_{\mathrm{m}}}{T} \tag{35•10}$$

を得る．これらから

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial P_{\mathrm{m}}}=\frac{\partial^2 S}{\partial P_{\mathrm{m}}\partial T}$$

をつくれば

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial P_{\mathrm{m}}\partial T}=\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial P_{\mathrm{m}}}-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T-V\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_{\mathrm{m}}}{T}\right)$$

すなわち

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T=-T^2V\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_{\mathrm{m}}}{T}\right)$$

を得る．これにキュリー‐ワイスの式　$H_{\mathrm{m}}=P_{\mathrm{m}}(T-T_{\mathrm{c}})/C$　を入れると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T=-\frac{VT_{\mathrm{c}}}{C}P_{\mathrm{m}} \tag{35•11}$$

が導かれる．

(35•9)の T 倍

$$C_P\equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_{\mathrm{m}}}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P_{\mathrm{m}}}$$

は，P_{m} を一定にしたときの熱容量である．これから

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial P_{\mathrm{m}}\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial P_{\mathrm{m}}\partial T} \qquad (35\text{•}12)$$

を得るが，(35•10)の T 倍を T で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T + T\frac{\partial^2 S}{\partial P_{\mathrm{m}}\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial P_{\mathrm{m}}\partial T} - V\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{P_{\mathrm{m}}}$$

となるから，この２式をくらべると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T = -V\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{P_{\mathrm{m}}}$$

がわかる．もう一度 T で偏微分すると

$$\frac{\partial^2 S}{\partial P_{\mathrm{m}}\partial T} = -V\left(\frac{\partial^2 H_{\mathrm{m}}}{\partial T^2}\right)_{P_{\mathrm{m}}}$$

となるが，キュリー－ワイス磁性体では右辺は０になる．したがって，(35•12)から

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T = 0$$

となり，C_P は P_{m} によらず T だけの関数になっていることがわかる．したがって，

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P_{\mathrm{m}}}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial P_{\mathrm{m}}}\right)_T \mathrm{d}P_{\mathrm{m}} = C_P\mathrm{d}T - \frac{VT_{\mathrm{c}}}{C}P_{\mathrm{m}}\mathrm{d}P_{\mathrm{m}}$$

となる．最後の項は(35•11)を使って出した．これを積分すると

$$U = \int C_P(T)\,\mathrm{d}T - \frac{VT_{\mathrm{c}}}{2C}{P_{\mathrm{m}}}^2 + \text{定数} \qquad (35\text{•}13)$$

が得られる．

エントロピーは

$$\begin{aligned}\mathrm{d}S &= \frac{1}{T}\mathrm{d}U - \frac{VH_{\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}P_{\mathrm{m}} \\ &= \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T - \frac{VT_{\mathrm{c}}}{CT}P_{\mathrm{m}}\mathrm{d}P_{\mathrm{m}} - \frac{V(T-T_{\mathrm{c}})}{CT}P_{\mathrm{m}}\mathrm{d}P_{\mathrm{m}} \\ &= \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T - \frac{V}{C}P_{\mathrm{m}}\mathrm{d}P_{\mathrm{m}}\end{aligned}$$

を積分して

$$S=\int\frac{C_P(T)}{T}\mathrm{d}T-\frac{V}{2C}P_{\mathrm{m}}{}^2+\text{定数} \tag{35•14}$$

となることがわかる.

C_P と C_H は異る. H_{m} 一定でも温度が変わると P_{m} は変化するので(34•2)の $\mathrm{d}'W$ が 0 ではないし, (35•13)の右辺第2項も変わるからである. (35•14)の P_{m} にキュリー-ワイスの式を入れれば

$$S=\int\frac{C_P(T)}{T}\mathrm{d}T-\frac{VCH_{\mathrm{m}}{}^2}{2(T-T_{\mathrm{c}})^2}+\text{定数} \tag{35•15}$$

となるから

$$C_H=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H_{\mathrm{m}}}=C_P(T)+VC\frac{T}{(T-T_{\mathrm{c}})^3}H_{\mathrm{m}}{}^2 \tag{35•16}$$

であることがわかる.

§36. キュリーの法則の導出

常磁性体では, そのなかの一部の原子(たいていは遷移金属元素のイオン)が一定の大きさの磁気モーメントをもった小磁石になっており, それがてんでに勝手な方向を向いている. 適当な単位を用いて測った磁気モーメントを $\boldsymbol{\mu}$ とする. ベクトル $\boldsymbol{\mu}$ の方向は, 磁針で言えばそのS極からN極へ向かう方向である. この $\boldsymbol{\mu}$ が磁場内におかれると, 磁場 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$ と同じ方向を向こうとする. その方がエネルギーが低くなるからである. それで, 強さ $\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$ の磁場内におかれた磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ のエネルギーは(適当な単位をとっておけば)

$$\varepsilon=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}=-\mu H_{\mathrm{m}}\cos\theta \tag{36•1}$$

と表される.

磁場の方向を z 軸方向にとって, $\boldsymbol{\mu}$ の方向を角 θ, ϕ で表すことにすると, $H_{\mathrm{m}}=0$ のときには, $\boldsymbol{\mu}$ の方向が, $\theta\sim\theta+\mathrm{d}\theta$, $\phi\sim\phi+\mathrm{d}\phi$ の範囲にくる確率は $\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$ に比例する. $H_{\mathrm{m}}\neq 0$ であると, θ によってエネルギーに違いを生じるので, §31の議論に従い確率は

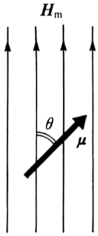


図 36·1

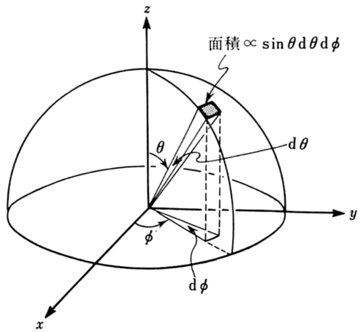


図 36·2

$$e^{-\varepsilon/kT}\sin\theta d\theta d\phi = \exp\left[\frac{\mu H_m}{kT}\cos\theta\right]\sin\theta d\theta d\phi$$

に比例するようになる．$\cos\theta$ の大きい(つまり θ の小さい)方向の方が確率が大きくなるのである．そこで，$\boldsymbol{\mu}$ の z 成分 $\mu_z=\mu\cos\theta$ の期待値をとってみると

$$\langle\mu_z\rangle = \frac{\iint \mu\cos\theta\cdot e^{\mu H_m\cos\theta/kT}\sin\theta d\theta d\phi}{\iint e^{\mu H_m\cos\theta/kT}\sin\theta d\theta d\phi}$$

$$= \mu\coth\frac{\mu H_m}{kT} - \frac{kT}{H_m} \qquad (36\cdot 2)$$

(積分は θ について 0 から π，ϕ について 0 から 2π までとる)

が得られる．ただし

$$\coth\xi = \frac{e^{\xi}+e^{-\xi}}{e^{\xi}-e^{-\xi}}$$

である．磁場が弱くて

$$\frac{\mu H_m}{kT} \ll 1$$

ならば，展開式

$$\coth\xi = \frac{1}{\xi}\left(1+\frac{\xi^2}{3}+\cdots\right)$$

を用い，高次の項を省略すれば

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu^2}{3kT} H_{\mathrm{m}} \tag{36•3}$$

が得られることになる.

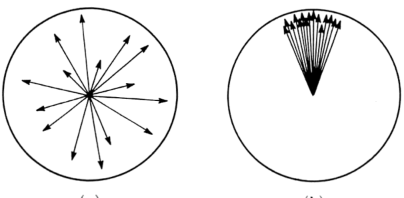
ミクロの磁石が感じる磁場は，ソレノイドなどがつくる外部磁場そのものではなく，仲間の他のミクロ磁石によるものも含まれるのであるが，常磁性体ではそれは無視できるほど小さいのが普通である．そうすると，上の式の H_{m} は外部からかけた磁場そのものとしてよい．この $\langle \mu_z \rangle$ に，単位体積あたりに含まれるミクロ磁石(磁性原子)の数 N を掛けたものは，この磁性体の単位体積が示すマクロの磁気モーメント(対称性から考えて z 方向)の大きさ，つまり磁気分極 P_{m} に等しい．ゆえに

$$P_{\mathrm{m}} = \frac{N\mu^2}{3kT} H_{\mathrm{m}} \tag{36•4}$$

となって，キュリーの法則が得られる．(34•3)式に現れた比例定数の C は $N\mu^2/3k$ に等しいことがわかる.

§37. キュリー－ワイスの法則の導出

ここでキュリーの法則の分子論的意味を考えてみよう．ミクロの磁気モーメントを長さが μ の矢印で表すことにして，N 個のそれを表す矢印の矢尻をすべて1点に集めて描いたとする．矢印の先端は，半径 μ の球面上に分布することになる．磁場がなければ，球面上のどこに矢先がきてもエネルギーは等しい．重力などの外力がなければ気体の分子は器内のどこにも自由に(つまり同じ確



(a) (b)

図 37•1

率で)行くことができ，その結果として，多数の分子がある場合にはそれらは一様な密度で分布することを知った(§29). それと全く同じことがこの場合にもおこり，矢印の先端は球面上で一様に分布する. それが最も熱力学的重率 W の大きい状態である.

重力があると，低いところの方がエネルギーが低いので，気体分子の密度は高い所ほど小さく，低いところほど大きくなる. その場合，存在の確率はボルツマン因子 $\mathrm{e}^{-mgx/kT}$(x は高さ)に比例する. 常磁性体の場合も全く同様であって，磁場がかけられると，球面上でエネルギーに違いを生じてくるので，分布も一様でなく，$\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}$ に比例するようになる. エネルギー ε は(36•1)式で与えられる.

気体が器内で一様にひろがろうとし，$\boldsymbol{\mu}$ の方向が半径 μ の球面上で一様になろうとするのは，エントロピーをなるべく大きくしようとする性質である，と解釈できる. 磁場があると，図 37•1 の(b)のようになった方がエネルギーは低い. しかしこれは(a)にくらべると，限られた特殊な場合である. 磁場という外力で無理に強制されてこうなっているが，強制がなければ(a)のようになってしまう，というのがエントロピーを最大にしようとする変化の向きである. そこで(a)のようにしようとする「エントロピー的な力」と，(b)のように強制しようとする「エネルギー的な力」(いまの場合は磁気力)との競争で熱平衡分布がきまる. このとき，温度が高いとエントロピー的な力が勢いを増し，低いとあまりきかなくなるので*，温度によって妥協の成立する点が異ってくるのである. つまり，高温なら(a)に近いところ，低温なら(b)に近いところで，この2つの「力」がつり合うことになる. キュリーの法則で P_m が温度 T に逆比例するのは，そのことを示しているのである. 磁場が強ければ(b)のようにしようとする働きが大きいわけであるから，P_m が H_m に比例するのは容易に理解できる.

以上は $\boldsymbol{\mu}$ の方向をそろえようとするのが外部磁場だけの場合であった. と

* このことは，$F=U-TS$ や $G=U+pV-TS$ という自由エネルギーの式を思い出せばわかると思う.

ころが，日常よく知られている磁性体は，正しくは**強磁性体**と呼ぶべき物質であって，外部磁場がなくても自発的に磁化している(つまり $P_{\mathrm{m}} \neq 0$)ような物質である．この場合には，ミクロの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ 同士のあいだに力が作用して，互いに方向をそろえようとしているのだと考えられる．このような相互作用は，マクロの磁石間には存在しないものであって，ミクロの世界を律する量子力学によってはじめて理解できる力である．したがって，ここではその起源に言及することはやめ，とにかくミクロの磁気モーメントの間に，その方向を互いにそろえようとする力(正しくは力のモーメント)が働く場合に強磁性が出現することを認めて話を進めることにする．

いま1個の磁性原子に着目し，そこから周囲を見まわしたとする．この原子の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_0$ には周囲から上記の力が作用するが，周囲の磁性原子の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_i$ の向きがてんでんばらばらだと，中心の磁気モーメントにそれらと同じ方向をとらせようとする力は互いに相殺して，中心の $\boldsymbol{\mu}_0$ には力が働かないに等しいであろう．

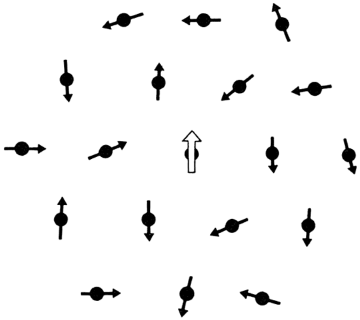


図 37•2

これに反し，周囲の $\boldsymbol{\mu}_i$ が例えば全部上向きにそろっていたとすると，それらが中心の $\boldsymbol{\mu}_0$ におよぼす力は全部これを上向きにさせようとするから，合力は強い力のモーメントとなるであろう．そこで，この $\boldsymbol{\mu}_0$ に働く力を一種の磁場(有効磁場)で置きかえることにし，これを $\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}$ と記すことにすると，この

$\boldsymbol{H}_{\rm eff}$ は $\sum_i \boldsymbol{\mu}_i$ に比例するとみてもよいであろう．ミクロ磁気モーメント間の相互作用は，すぐ近くのもの同士にしか働かない近距離力なので，i としては $\boldsymbol{\mu}_0$ のすぐ近くの磁性原子だけをとるのである．その数を ζ とすると $\sum_i \boldsymbol{\mu}_i = \zeta\langle\boldsymbol{\mu}\rangle_0$ であるが，ここで平均は $\boldsymbol{\mu}_0$ のすぐまわりについてとるという意味で $\langle\cdots\rangle_0$ とした．

いま 0 と番号をつけた磁性原子について考えたが，同じことをすべての磁性原子について考えると，$\langle\boldsymbol{\mu}\rangle_j$ はその考える原子ごとに異るであろうし，時間とともに変動もする複雑なものである．それをまともに扱うのはきわめて大変なので，ここではこれを一定な平均値で置きかえる，という近似を採用する．j ごとに異る ζ 個の平均値を平均すれば，N 個全部の $\boldsymbol{\mu}$ の平均値

$$\langle\boldsymbol{\mu}\rangle = \frac{1}{N}\sum_h^N \boldsymbol{\mu}_h$$

と同じになる．したがって

$$\boldsymbol{H}_{\rm eff} \propto \langle\boldsymbol{\mu}\rangle$$

としてよい．ところが磁気分極 $\boldsymbol{P}_{\rm m}$ は $\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$ の N 倍であるから，結局

$$\boldsymbol{H}_{\rm eff} = q\boldsymbol{P}_{\rm m} \qquad (q \text{ は定数}) \tag{37•1}$$

ということになる．このような扱いを**分子場近似**という．

外部磁場が z 方向にかかっていれば，$\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$ も $\boldsymbol{P}_{\rm m}$ も $\boldsymbol{H}_{\rm eff}$ も z 方向になるであろうから，ベクトル記号をやめてすべて z 成分だけで考えればよい．そうすると，前節の議論で $H_{\rm m}$ のかわりに $H_{\rm m}+H_{\rm eff}$ を入れればよいことになりそうである．そこで(36•4)の $H_{\rm m}$ に

$$H_{\rm m}+H_{\rm eff} = H_{\rm m}+qP_{\rm m} \tag{37•2}$$

を代入し，$P_{\rm m}$ について解きなおせば

$$P_{\rm m} = \frac{N\mu^2/3k}{T-T_{\rm c}}H_{\rm m} \tag{37•3}$$

ただし

$$T_{\rm c} = \frac{N\mu^2 q}{3k} \tag{37•4}$$

というキュリー－ワイスの法則が得られる．

§38. 強磁性と自発磁化

キュリーの法則やキュリー－ワイスの法則を導くときには

$$\frac{\mu H_{\mathrm{m}}}{kT},\ \text{あるいは}\ \frac{\mu}{kT}(H_{\mathrm{m}}+H_{\mathrm{eff}}) \ll 1$$

ということを利用して，べき級数展開を行ない，その最低次だけをとった．これが許されるのは比較的温度が高いときに限られる．

ここでは，外場 H_{m} がなく，H_{eff} だけがあって，温度が高くない場合を考えてみることにしよう．そうすると，(36•2)は

$$\begin{aligned}\langle \mu_z \rangle &= \mu\left(\coth\frac{\mu H_{\mathrm{eff}}}{kT} - \frac{kT}{\mu H_{\mathrm{eff}}}\right) \\ &= \mu L\left(\frac{\mu H_{\mathrm{eff}}}{kT}\right)\end{aligned}$$

となる．ただし

$$L(\xi) \equiv \coth\xi - \frac{1}{\xi}$$

はランジュバン(Langevin)関数と呼ばれ，グラフにすると図38•1のようにな

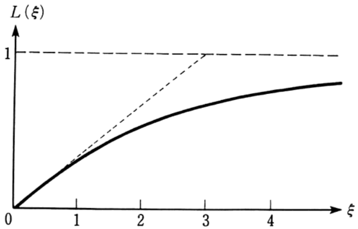


図38•1　ランジュバン関数

る．ξ の小さいところでは

$$L(\xi) \sim \frac{1}{3}\xi$$

であるが，$\xi \to \infty$ で $L(\xi) \to 1$ となる．

さて，上の式を N 倍すれば

$$P_{\mathrm{m}} = N\mu L\left(\frac{\mu H_{\mathrm{eff}}}{kT}\right) \tag{38•1}$$

となるが，一方 H_{eff} は分子場近似では

$$H_{\mathrm{eff}} = qP_{\mathrm{m}}$$

と表される．これを(38•1)に代入して H_{eff} を消去し，P_{m} を求めればよい．その代りに

$$P_{\mathrm{m}} = \frac{H_{\mathrm{eff}}}{q} = \frac{kT}{q\mu}\frac{\mu H_{\mathrm{eff}}}{kT} \tag{38•2}$$

と置いて，P_{m} と $\xi=\mu H_{\mathrm{eff}}/kT$ の関係をグラフにかき，(38•1)をグラフにかいた曲線との交点をとってもよい．(38•1)のグラフは，$\xi=0$ のところでは $N\mu\xi/3$ のように出発し，$\xi\to\infty$ で $N\mu$ に近づくが，(38•2)はこう配が kT/qN の直線である．$\xi>0$ のところだけを示すと図38•2のようになる．両者は原点では必ず

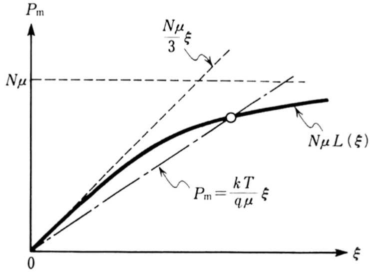


図 38•2

交わるが，このような解 $P_{\mathrm{m}}=0$ は不安定な状態を表すことが知られている．もし

$$\frac{kT}{q\mu} < \frac{N\mu}{3} \tag{38•3}$$

であれば，原点以外にもう1個所交点がある．その縦座標が求める P_{m} である．T が変われば交点も動くから P_{m} は T の関数として図38•3のようになる．(38•3)を満たさない温度，つまり

$$T > T_{\mathrm{c}} = \frac{N\mu^2 q}{3k}$$

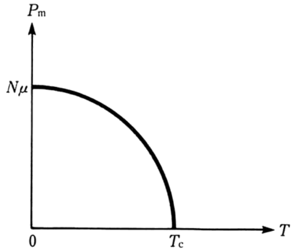


図 38•3

では $P_m=0$ である.

いまは外から磁場がかけられていないのであるから，$T<T_c$ でこのように 0 でない磁気分極 P_m が現れるということは，磁性体が自発的に磁化していることを示す．これは強磁性体の特性である．T_c を越すと，自発磁化はおこらなくなり，外から磁場がかけられればその方向に磁化し，磁場がなくなれば磁化もなくなる常磁性体になる．キュリー-ワイスの法則は，この領域で，T_c にあまり近くないときに成り立つ．$T \sim T_c$ では(37•3)の P_m は ∞ になってしまうが，$\boldsymbol{\mu}$ が全部そろっても $P_m=N\mu$ なのであるから，明らかにこの近似法則は正しくない．しかしとにかく，$T>T_c$ では常磁性，$T<T_c$ では強磁性，というようにこのような磁性体は T_c を境として異るふるまいを示す．この境目の温度 T_c のことを**キュリー温度**という.

図 37•1 で考えると，(a)のように矢印の先端が球面全体にひろがっているのが常磁性状態(磁場が加えられると少し(b)に近づく)，(b)のように1個所に集まっているのが強磁性状態である．分子が互いに離れて空間をばらばらに飛び回っているのが気体状態，集まっているのが液体状態であるから，常磁性状態を気体，強磁性状態を液体にたとえることが可能である.

第8章　相平衡と化学平衡

§39.　相

いままでは主として系全体が一様な物質からできている場合を考えてきた．しかし，同じ物質でも，温度や圧力によって，気体になったり液体になったり固体になったりする．前の節では，同じ磁性体が強磁性を示したり常磁性体になったりする例も示された．これらは，同じ物質が示す異った**相**(そう)(phase)であるという．水に氷が浮かんでいるときには，H_2O という物質の液相(水)と固相(氷)が共存しているわけである．0°C で1気圧ならこの2相の共存状態は平衡を保つが，そうでなければ氷がとけたりして，2相のそれぞれについて見ればその量が変化する．つまり物質(H_2O 分子)のやりとりが氷と水の間で行なわれる．いままでは，熱とか仕事という形でのエネルギーのやりとりだけを考えてきたのであるが，これからは，このような物質のやりとりを含めて考えることにする．

そのような物質のやりとりは，氷と水のように同一の純粋物質の2相間で行なわれるだけではない．例えば食塩を水の中にほうりこめば，それは溶解して食塩水になる．飽和に達すれば，固体の食塩と溶液とは平衡になる．この場合，溶けないで残っている食塩は一つの相を，飽和食塩水は別の一つの相を形成していると考える．純粋物質でない塩水のようなものでも，全体が物理的・化学的に一様な物質は，一つの相をなすと言うのである．

§ 40. 純粋物質の相平衡(I)

さしあたり，溶液のような混合物質は考えず，純粋物質を考えることにしよう．各相を形成する物質の量が変化するので，その量をモル数 n で表すことにする．別にモル数で表すことが絶対に必要というのではないが，気体や化学変化を扱うときには便利なので，このようにすることが多い．また，このような変化を扱うときには，圧力 p と温度 T を独立変数として行なうことが多い．その場合に都合がよいのはギブスの自由エネルギー G である．

ギブスの自由エネルギーは示量変数であるから，n モルのそれを $G(n, p, T)$ とすると，G は n に比例する．そこで

$$G = n\mu \tag{40•1}$$

とおくと，μ は p と T だけの関数 $\mu(p, T)$ になる．μ を1モルあたりの**化学ポテンシャル**という．いまこの G の微小変化を考えると，

$$\mathrm{d}G = n\mathrm{d}\mu + \mu\mathrm{d}n \tag{40•2}$$

となるが，$n\mathrm{d}\mu$ は n が一定で変化しないときの G の変化であるから，すでに§22で扱って式(22•13)で与えられている $\mathrm{d}G$ にほかならない．

$$n\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T.$$

したがって，n まで変化するときの $\mathrm{d}G$ は

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}n \tag{40•3}$$

ということになる．$\mathrm{d}p=0, \mathrm{d}T=0$ として両辺を $\mathrm{d}n$ で割れば

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \mu \tag{40•4}$$

が得られる．

いま，一定体積の容器内に封入された純粋物質(例えば水)の一定量を考える．容器は断熱的にできているとすると，体積が一定で熱の出入もないから，外とのエネルギーの出入はないことになる．内部でこの物質は図40•1のように2つの相(液相と蒸気，固相と液相など)に分かれているものとする．2つの相を $'$ と $''$ で区別すると，圧力 p と温度 T は共通なので，両相について(40•3)

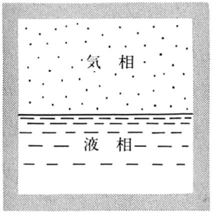


図 40•1

$$dG' = V'dp - S'dT + \mu'dn'$$
$$dG'' = V''dp - S''dT + \mu''dn''$$

が成り立つから，この和をとれば

$$dG = Vdp - SdT + \mu'dn' + \mu''dn'' \tag{40•5}$$

が得られる．

$$\left.\begin{aligned} V &= V' + V'' \quad \text{であるから} \quad dV' + dV'' = 0 \\ n &= n' + n'' \quad \text{であるから} \quad dn' + dn'' = 0 \\ U &= U' + U'' \quad \text{であるから} \quad dU' + dU'' = 0 \end{aligned}\right\} \tag{40•6}$$

となっている．

さて，n, V, U が一定という条件のもとで実現される熱平衡状態というのは，エントロピー S が最大の状態である(§25)．いまの場合は，2つの相の間の n と V と U の分け方の比がどうなったら S が最大になるか，ということになる．エントロピーも示量変数であるから，$S=S'+S''$ である．最大のところでは，準静的微小変化に対して

$$dS = dS' + dS'' = 0 \tag{40•7}$$

となっている．ただしこの式の意味は(40•6)とは多少異る．V, n, U は一定だから，$dV'+dV''=0$ などのようになるのであるが，S は一定ではないので，単純にいつも $dS=0$ になっているわけではない．

各相ごとのエントロピーはそれぞれの相の内部エネルギー，体積，モル数の関数である．

$$S' = S'(U', V', n'), \qquad S'' = S''(U'', V'', n'')$$

ところが，

$$U'' = U - U', \quad V'' = V - V', \quad n'' = n - n'$$

で U, V, n は与えられているから，S'' も U', V', n' の関数と考えることができる．したがって $S = S' + S''$ も U', V', n' の関数とみてよいから

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial U'}\right)_{V',n'} \mathrm{d}U' + \left(\frac{\partial S}{\partial V'}\right)_{U',n'} \mathrm{d}V' + \left(\frac{\partial S}{\partial n'}\right)_{U',V'} \mathrm{d}n' \qquad (40\bullet 8)$$

と書くことができる．

ところで

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U'}\right)_{V',n'} = \left(\frac{\partial S'}{\partial U'}\right)_{V',n'} + \left(\frac{\partial S''}{\partial U'}\right)_{V',n'}$$

において，V' と n' が一定ということは V'' と n'' が一定ということと同じことであり，$U' + U'' = U$ は一定であるから $\partial/\partial U' = -\partial/\partial U''$ である．したがって右辺の第2項は

$$\left(\frac{\partial S''}{\partial U'}\right)_{V',n'} = \left(\frac{\partial S''}{\partial U'}\right)_{V'',n''} = -\left(\frac{\partial S''}{\partial U''}\right)_{V'',n''}$$

となるから，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U'}\right)_{V',n'} = \left(\frac{\partial S'}{\partial U'}\right)_{V',n'} - \left(\frac{\partial S''}{\partial U''}\right)_{V'',n''} \qquad (40\bullet 9\,\mathrm{a})$$

がわかる．同様にして

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V'}\right)_{U',n'} = \left(\frac{\partial S'}{\partial V'}\right)_{U',n'} - \left(\frac{\partial S''}{\partial V''}\right)_{U'',n''} \qquad (40\bullet 9\,\mathrm{b})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n'}\right)_{U',V'} = \left(\frac{\partial S'}{\partial n'}\right)_{U',V'} - \left(\frac{\partial S''}{\partial n''}\right)_{U'',V''} \qquad (40\bullet 9\,\mathrm{c})$$

が得られる．

ところで，U, V, n が一定で U', V', n' が任意の微小変化をしたと考えたときに，$\mathrm{d}S$ が0であるということは，(40•8)の右辺の $\mathrm{d}U', \mathrm{d}V', \mathrm{d}n'$ の係数がどれも0だということである．したがって，(40•9 a)～(40•9 c)がすべて0でなくてはならないことになる．つまり，熱平衡のときには

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial U'}\right)_{V',n'} = \left(\frac{\partial S''}{\partial U''}\right)_{V'',n''} \qquad (40\bullet 10\,\mathrm{a})$$

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial V'}\right)_{U',n'} = \left(\frac{\partial S''}{\partial V''}\right)_{U'',n''} \tag{40•10 b}$$

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial n'}\right)_{U',V'} = \left(\frac{\partial S''}{\partial n''}\right)_{U'',V''} \tag{40•10 c}$$

が成り立っていることになる.

一定量の一様な物質の場合の $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ を

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V$$

と書くと，$S=S(U, V)$ とみてその微小変化を表す式

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V$$

とくらべることにより

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

であることがわかる．これをいまの2つの相のそれぞれにたいして適用すれば，(40•10 a) と (40•10 b) の2式は

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T''}$$

$$\frac{p'}{T'} = \frac{p''}{T''}$$

を表していることがわかる．したがって，熱平衡状態では

$$p' = p'', \qquad T' = T'' \tag{40•11}$$

になっている.

これだけでは当然すぎて有難味がないから，(40•10 c) を考えなくてはならない．それには，1相で n が変化する場合の U の微小変化の式

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{40•12}$$

から上と同様にして導かれる関係

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \tag{40•13}$$

を用いる必要がある．(40•12) は $G = U - TS + pV$ から得られる式

$$dU = TdS - pdV + (dG + SdT - Vdp)$$

の右辺の(…)内に(40•3)を適用すればすぐに求められる関係式である．この(40•13)を使えば(40•10 c)は

$$\frac{\mu'}{T'} = \frac{\mu''}{T''}$$

を表していることがわかるから，$T' = T''$ を用いれば，両相について

$$\mu' = \mu'' \tag{40•14}$$

が成り立っていることがわかる．

いま図40•1の器内に封入されている物質の2相の間では，(i)境界を通して熱という形でのエネルギーのやりとり，(ii)境界面の移動という形による仕事のやりとり，(iii)分子の移動という形による物質のやりとり，が可能である．それがすべてとまって平衡状態になっているわけである．このとき，(i)がないのは $T' = T''$，(ii)がないのは $p' = p''$，という条件で保証される．これは直感的にも自明に近い．(iii)の物質移動が止んで平衡が保たれるための条件が，化学ポテンシャルが等しいという式 $\mu' = \mu''$ で表されるのである．温度に高低があれば熱の流れがおこるように，圧力や温度が等しくても，化学ポテンシャルに違いがあると，それの高いところから低い方へと物質の流れが生じる．氷がとけたり，水が蒸発したりするときには，2つの相の間に化学ポテンシャルの差があるのである．

§41. 純粋物質の相平衡(II)

2相が平衡状態にあるときには，圧力と温度のほかに，化学ポテンシャルが等しいことが必要であった．化学ポテンシャルというのは，1モルあたりのギブス自由エネルギー $G(n, p, T)$ であるから，p と T の関数であるとみなすことができる．そこで，液相と気相，というような2相の化学ポテンシャルを $\mu'(p, T)$, $\mu''(p, T)$ とすると，

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T)$$

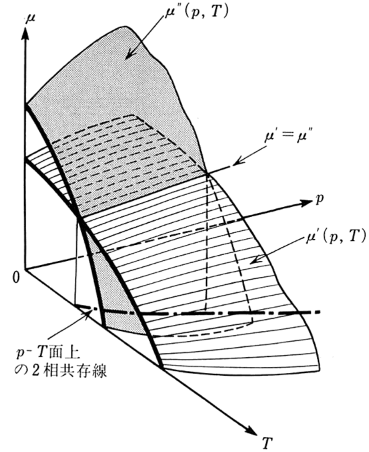


図 41・1

は p と T との間のひとつの関数関係を表す式になっている．図 41・1 のような表し方をすれば，$\mu'(p,T)$ と $\mu''(p,T)$ は，それぞれ 1 枚ずつの曲面を表し，その交線を p-T 面に射影した曲線が p と T の関係を表す．この p-T 曲線は，考えている 2 相が平衡を保つときの圧力と温度の関係を示す．2 相が気相と液相ならば，これは蒸気圧曲線になる．

いま，このような 2 相の平衡曲線上の 2 点 (p,T) と $(p+\mathrm{d}p, T+\mathrm{d}T)$ を考えると

$$\mu'(p,T) = \mu''(p,T)$$
$$\mu'(p+\mathrm{d}p, T+\mathrm{d}T) = \mu''(p+\mathrm{d}p, T+\mathrm{d}T)$$

が成り立っている．2 番目の式は

$$\mu'(p,T)+\left(\frac{\partial\mu'}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p+\left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$
$$= \mu''(p,T)+\left(\frac{\partial\mu''}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p+\left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

と書きなおせるから，1 番目の式との差をとると

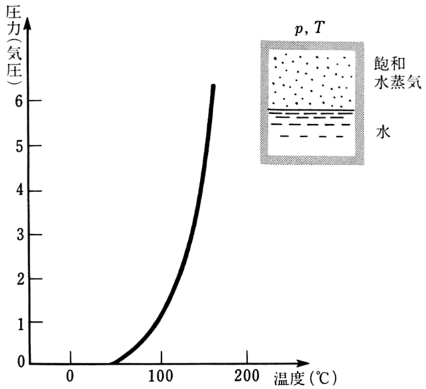


図 41・2　水の蒸気圧曲線

$$\left\{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial\mu''}{\partial p}\right)_T\right\}\mathrm{d}p=\left\{-\left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_p\right\}\mathrm{d}T \qquad (41\text{・}1)$$

が得られる．ところで，1モルあたりのギブス自由エネルギー μ に対しては，各相につき

$$\mathrm{d}\mu=v\mathrm{d}p-s\mathrm{d}T$$

が成り立つ．v と s はその物質1モルあたりの体積とエントロピーである．したがって

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T=v,\ \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p=-s$$

と表すことができる．これを使うと(41・1)は

$$(s''-s')\mathrm{d}T=(v''-v')\mathrm{d}p$$

したがって，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{s''-s'}{v''-v'} \qquad (41\text{・}2)$$

という関係式が得られる．これを**クラペイロン－クラウジウスの式**と言う．

この式の応用例を一つ示そう．液相を ′，気相を ″ で表すことにすると，一般に $v''\gg v'$ であるから，(41・2)の右辺の分母は v'' で近似できる．また，

$$L = T(s''-s')$$

とおくと，これは1モルあたりの気化熱であって，多くの物質でTによらない一定値になっている．そこで，Lを定数とすると，(41•2)は

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{v''T}$$

となる．一方気相については，大体

$$pv'' = RT$$

が成り立つ．これを入れてv''を消去すると

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{Lp}{RT^2} \qquad \therefore \frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{L}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

が得られるから，積分すれば

$$\log p = -\frac{L}{RT} + 定数$$

となり，平衡曲線は

$$p = (定数)\mathrm{e}^{-L/RT}$$

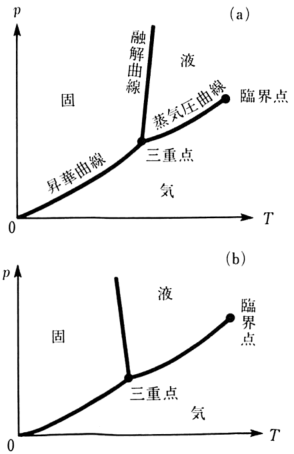


図 41•3
(b)は水のように，固体が融解して体積が減る場合．大抵の物質は(a)のようになる．

で与えられることがわかる.

2相の共存は p–T 面上の曲線で表され，温度に応じた圧力がきまるわけであるが，3相が平衡を保ちつつ共存できるような温度と圧力は一意的にきまってしまい，人為的に変えることはできない．このような温度・圧力を**三重点**という．それは

$$\mu'(p,T)=\mu''(p,T)=\mu'''(p,T)$$

を満たす p と T は，この式から選択の余地なしに定まってしまうからである．そこで，このような三重点は，温度の定点をきめるのに使われる．水の三重点は温度が 0.0100°C(=273.16 K)，圧力が 4.579 mmHg である.

表 41•1　三　重　点

	水	二酸化炭素	酸素	ちっ素	水素	ネオン
温度(K)	273.16	216.55	54.36	63.18	13.81	24.57
圧力(mmHg)	4.58	38.80	1.14	94	52.8	324

§42. 臨界温度

気相と液相が平衡を保ちながら共存する，という場合を考える．いま温度 T を指定すると，$\mu'(p,T)=\mu''(p,T)$ から圧力 p がきまってしまう．体積は

$$V=n'v'+n''v'' \tag{42•1}$$

で与えられるが，v' と v'' はいずれも p と T の関数として状態方程式から確定してしまうから，変わりうるのは n' または n'' のみである．つまり

$$n=n'+n'' \tag{42•2}$$

と(42•1)から，V が与えられていれば，n' と n'' がきまることになる．結局 T と V を与えると，p も n' も n'' も一意的に確定する.

いまこの共存系を温度 T の熱源に接触させたまま，体積を変化させる場合を考える．2相が共存している限り，圧力 p は $\mu'=\mu''$ からきまる値に保たれるから，等温定圧変化になる．V が変わると，(42•1)と(42•2)から求まる n', n'' も変化するから，全部が液体になった状態と全部が気体になった状態を両極端

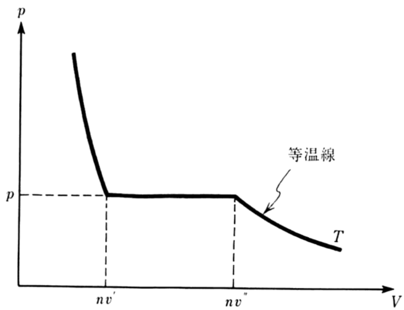


図 42•1

としてその間で，Vの変化が許される．$'$を液相，$''$を気相とすれば，$v'<v''$ であるから，Tとpを一定のままVは

$$nv' \leqq V \leqq nv''$$

の範囲で変化させることができる．

この範囲外の値にVを変えようと思ったら，pまたはTの少なくとも一方は変えざるをえなくなる．

いまこのVの値の両端を考えてみよう．Tを与えれば$\mu'=\mu''$からpがきまり，そのpとTできまるv'とv''から，nv'とnv''として両端のVはきまるから，両端のVの値はTだけできまる．その微分係数$\mathrm{d}V/\mathrm{d}T$を考えてみる．一般に，pとTが変化するときのVの変化は

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

で与えられるが，いまの場合は$\mathrm{d}p$と$\mathrm{d}T$が独立に勝手に変われないのである．これを$\mathrm{d}T$で割った

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

に上記の意味(両端のVの値のTによる変化)をもたせるためには，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$が$\mu'(p,T)=\mu''(p,T)$からきまるp–T曲線に沿っていなくてはならない．このときの$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$はクラペイロン－クラウジウスの式(41•2)に従うから

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}=\frac{s''-s'}{v''-v'}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{42•3}$$

ということになる．この式の右辺はすべて測定によってきめられる量ばかりである．$s''-s'$ は直接には測れないが，前にも見たように，$T(s''-s')$は気化の潜熱(1モルあたり)であるから，それを測れば求められる．そこで，測定によってこの $\mathrm{d}V/\mathrm{d}T$ の値を実際の諸物質できめることができる．その結果，一般に

左端(全部液体)のところでは $\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}>0$

右端(全部気体)のところでは $\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}<0$

となることがわかった．つまり，温度を上げると nv' は増し nv'' は減るのである．

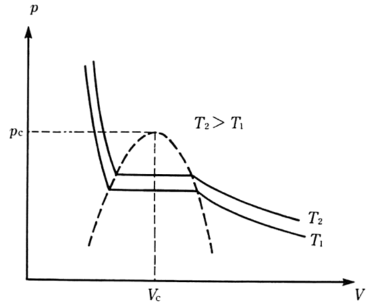


図 42•2

その結果，温度を上げていくとついに両端が一致してしまうことになる．この温度を**臨界温度**と呼び，T_c などと記す．$T>T_c$ では気相⟷液相という相変化はおこらない．V を小さくしていくと，しだいに密度が大きくなって，いつのまにか気体から連続的に液体的になる．このような相を fluid phase と

表 42•1 臨 界 点

	水	二酸化炭素	酸素	ちっ素	水素	ネオン	ヘリウム
T_c(K)	647.4	304.2	154.8	126.2	33.3	44.5	5.3
p_c(気圧)	218.3	72.9	50.1	33.5	12.80	26	2.26
ρ_c(g/cm³)	0.32	0.468	0.41	0.310	0.0310	0.47	0.00693

いうこともある.

§5で調べたファン・デル・ワールスの状態方程式は，比較的簡単な方程式でありながら，定性的にもせよ気相と液相の両方を表すような性質をもっている．1モルについては(5•1)式

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \tag{42•4}$$

が成り立つ．この場合の臨界点が

$$p_{\mathrm{c}}=\frac{a}{27b^2},\quad v_{\mathrm{c}}=3b,\quad T_{\mathrm{c}}=\frac{8a}{27Rb}$$

で与えられることは，読者の検証にまかせる.

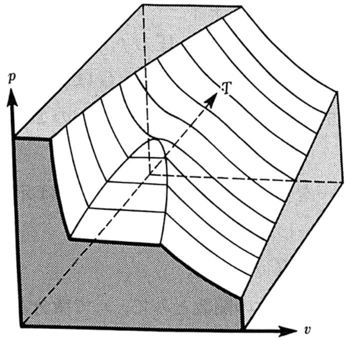


図42•3

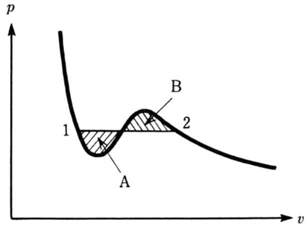


図42•4

気液2相が平衡になって共存する状態を表す p-v 図の水平線は，図42•4のAとBの面積が等しくなるように引かねばならないが，その理由を説明する．この線上ではいたるところで $\mu'=\mu''$ であるから，両端におけるギブス自由エネルギーは等しい.

$$G_1=n\mu'=n\mu''=G_2.$$

ところで，準静的等温変化では $\mathrm{d}G=v\,\mathrm{d}p$ である．これを S 字形曲線に沿って1から2までとった積分が G_2-G_1 を表すから，

$$G_2-G_1=\int v\,\mathrm{d}p=(\text{A の面積})-(\text{B の面積})=0$$

となり，したがって

$$(\text{A の面積})=(\text{B の面積})$$

ということがわかる．これを**マクスウェルの(等面積の)規則**という．

実際にはS字形に沿った変化はおこらないが，1から極小点までと，2から極大点までの間は準安定状態(例えば後者は過飽和蒸気)として，ある程度は実現できる．極大と極小の間は不安定状態である．

§43. 混合物質の化学ポテンシャル

異る物質 n_1 モル，n_2 モル，…が混合してできている一つの相があるとする．例えば砂糖水のようなものを考えてみればよい．これが，圧力 p, 温度 T で熱平衡にあるとして，そのギブス自由エネルギーを G とすると，G は $p, T, n_1, n_2, \cdots$ の関数 $G(p, T, n_1, n_2, \cdots)$ である．このとき，G は $n_1, n_2, \cdots$ とどのような関係にあるかを考えてみる．

いま，p と T を一定にしたまま $n_1, n_2, \cdots$ を全部 r 倍したとする．G は示量変数であるから，これによって r 倍になる．したがって

$$rG(p, T, n_1, n_2, \cdots) = G(p, T, rn_1, rn_2, \cdots)$$

が成り立つ．いま，この式の両辺を r という変数の関数とみて，r で微分し，それから $r=1$ とおいてみよう．

$$G(p, T, n_1, n_2, \cdots) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,\bar{n}_1} n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,\bar{n}_2} n_2 + \cdots$$

が得られる．添字の $\bar{n}_i$ は，$n_1, n_2, \cdots, n_{i-1}, n_{i+1}, \cdots$，つまり $n_1, n_2, \cdots$ のうち n_i を除いた残り，ということ示す略号である．ここで

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,\bar{n}_i} \tag{43•1}$$

とおいて，i 番目の成分に対する化学ポテンシャルを定義すれば

$$G(p, T, n_1, n_2, \cdots) = \sum_i n_i \mu_i \tag{43•2}$$

となる．μ_i は p と T によって変わるだけでなく，$n_1, n_2, \cdots$ にも依存するが，

$n_1, n_2, \cdots$ をすべていっせいに r 倍したときに(43•2)の両辺が r 倍になるためには，μ_i は変化しては困る．したがって μ_i は $n_1, n_2, \cdots$ の比だけによることがわかる．溶液ならば，濃度によって μ_i は変化することになる．

$p, T, n_1, n_2, \cdots$ を全部少しずつ変えたときの G の変化は

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2\cdots}\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2\cdots}\mathrm{d}T + \sum_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,\bar{n}_i}\mathrm{d}n_i$$

であるが，右辺のはじめの2項では物質の出入がないから§22の議論をそのまま適用できる．したがって(22•14)，(22•15)を使ってよい．第3項には(43•1)を用いる．そうすると

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \qquad (43\cdot3)$$

となる．

一方，(43•2)から

$$\mathrm{d}G = \sum_i (n_i\mathrm{d}\mu_i + \mu_i\mathrm{d}n_i) \qquad (43\cdot3)'$$

が得られるから，上とくらべて

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad (43\cdot4)$$

がわかる．とくに，p と T を一定にして $n_1, n_2, \cdots$ だけを変化させる場合には

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad (43\cdot5)$$

となる．(43•4)あるいは(43•5)を，**ギブス-デューエムの関係式**という．

なお，$F=U-TS$，　$G=F+pV$ を使えば，つぎも容易にわかる．

$$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i, \qquad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i \qquad (43\cdot6)$$

§44. 相　　律

例えば水と食塩の場合には，気相，液相(塩水)と固相が2種(氷，溶けきらない食塩の結晶)の合計4相が可能である．水とアルコールの場合には，気相と液相の2相しか存在しえない．液相と固相は2つ以上共存することがありうるが，気相はいつも1つしかない．

化学ポテンシャルは各相の各成分ごとに定義されるが，それは成分のモル数の比に依存するから，各相ごとに着目する成分の**濃度**が重要になる．例えば″をつけた相の中に含まれる成分 1, 2, 3, … のモル数を $n_1'', n_2'', n_3'', \cdots$ とすると，

$$c_1'' = \frac{n_1''}{\sum_i n_i''},\quad c_2'' = \frac{n_2''}{\sum_i n_i''},\quad \cdots \tag{44·1}$$

で定義される**モル分率**あるいは**モル濃度**などが，よく用いられる．

$$\sum_i c_i' = 1,\quad \sum_i c_i'' = 1, \cdots \tag{44·2}$$

いま，水とアルコールのように2相をつくる2成分系を，体積 V が一定の断熱容器のなかに閉じこめたとする．

$$V = V' + V'',\quad U = U' + U'',\quad n_1 = n_1' + n_1'',\quad n_2 = n_2' + n_2''$$

の4つの量は一定に保たれる．この条件下で実現される平衡状態は系のエントロピーを最大にする状態であるから，前と同様にして

$$0 = \mathrm{d}S = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\mathrm{d}U' + \left(\frac{p'}{T'} - \frac{p''}{T''}\right)\mathrm{d}V'$$
$$+\left(-\frac{\mu_1'}{T'} + \frac{\mu_1''}{T''}\right)\mathrm{d}n_1 + \left(-\frac{\mu_2'}{T'} + \frac{\mu_2''}{T''}\right)\mathrm{d}n_2$$

から

$$T' = T'',\quad p' = p'',\quad \mu_1' = \mu_1'',\quad \mu_2' = \mu_2'' \tag{44·3}$$

ときめられる．§40と異るのは n に n_1 と n_2 があり，μ に μ_1 と μ_2 があることだけである．なお(44·3)の最後の2式は

$$\mu_1'(p, T, c_1') = \mu_1''(p, T, c_1''),\qquad \mu_2'(p, T, c_2') = \mu_2''(p, T, c_2'')$$

という意味である．

相が2つだけでなく $\alpha(\geqq 3)$ 個ある場合には，今までと同じ論法だけでは無理であるが，3相以上が平衡状態にある場合にも，そのうちのどの2相も平衡を保っているのであるから，温度と圧力と各成分の化学ポテンシャルは互いに等しいと考えられる．したがって

$$T' = T'' = \cdots = T^{(\alpha)}$$
$$p' = p'' = \cdots = p^{(\alpha)}$$

$$\mu_1'(p, T, c_1') = \mu_1''(p, T, c_1'') = \cdots = \mu_1^{(\alpha)}(p, T, c_1^{(\alpha)})$$
$$\mu_2'(p, T, c_2') = \mu_2''(p, T, c_2'') = \cdots = \mu_2^{(\alpha)}(p, T, c_2^{(\alpha)})$$

が成り立っているはずである．独立に変わりうるのは $p, T, c_1', c_1'', \cdots c_1^{(\alpha)}$ という $\alpha+2$ 個の変数であるが，これらに対して上記のように化学ポテンシャルが等しくなければならないという条件式が $2\times(\alpha-1)$ 個存在する．したがって，

$$2(\alpha-1) \leqq \alpha+2$$

すなわち

$$\alpha \leqq 4$$

でなくてはならないことになる．つまり，2 成分系がもちうる相の数は最高 4 までである．

成分が m 種類あるときに，相が α 個あるとすると

$$T' = T'' = \cdots = T^{(\alpha)}, \qquad p' = p'' = \cdots = p^{(\alpha)}$$

のほかに，

$$\begin{cases} \mu_1' = \mu_1'' = \cdots = \mu_1^{(\alpha)} \\ \mu_2' = \mu_2'' = \cdots = \mu_2^{(\alpha)} \\ \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_m' = \mu_m'' = \cdots = \mu_m^{(\alpha)} \end{cases}$$

という $m\times(\alpha-1)$ 個の条件が課せられる．変数は $p, T, c_1', c_1''\cdots, c_1^{(\alpha)}, c_2', c_2'', \cdots, c_2^{(\alpha)}, \cdots, c_{m-1}', c_{m-1}'', \cdots, c_{m-1}^{(\alpha)}$ という $2+(m-1)\alpha$ 個であるから

$$m(\alpha-1) \leqq (m-1)\alpha+2$$

より

$$m+2-\alpha \geqq 0 \tag{44•4}$$

という関係が得られる．これを**ギブスの相律**という．この式の左辺の

$$f = m+2-\alpha$$

は，平衡の条件を満たしながら自由に選ぶことのできる変数の数である．

純粋物質では $m=1$ であるから相の数は $\alpha\leqq3$ である．$\alpha=1$ のときには $f=2$ となるから，純粋物質が 1 つの相をつくっているときには，p と T の 2 つ(T と V でもよい)が自由に変えられる．$\alpha=2$ になると $f=1$ となって，例えば T

を指定すれば p もきまってしまう．$\alpha=3$ では $f=0$ で，p も T も選択の余地なしにきまってしまう．三重点が人為的に動かせないのはこのためである．

§45. 理想気体の化学ポテンシャル

(1)　純粋理想気体の化学ポテンシャル

独立変数としては p と T をとり，$p=p_0, T=T_0$ の状態を基準にとって考えることにする．p_0, T_0 における熱力学的諸量には添字0をつけて示す．

まず

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad C_V=C_p-nR$$

を用いると，内部エネルギーが

$$U=U_0+\int_{T_0}^{T}(C_p-nR)\mathrm{d}T=U_0-nR(T-T_0)+\int_{T_0}^{T}C_p\mathrm{d}T \quad (45\cdot1)$$

として求まる．エンタルピー $H=U+pV=U+nRT$ は

$$H=U_0+nRT_0+\int_{T_0}^{T}C_p\mathrm{d}T \qquad (U_0+nRT_0=H_0) \qquad (45\cdot2)$$

となるが，これは $C_p=(\partial H/\partial T)_p$ を積分しても得られる式である．

エントロピーは(18•4)で求めてあるが，より一般的な表式を求めるには $C_p=T(\partial S/\partial T)_p$ から出発する．これを T でわってから積分すれば

$$S=\int_{T_0}^{T}\frac{C_p}{T}dT+f(p)+\text{定数}$$

を得るが，これを p で微分すると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}p}$$

となり，マクスウェルの関係式(23•4)を適用すると

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}p}$$

を得るから，状態方程式 $V=nRT/p$ を用いると

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}p} = -\frac{nR}{p} \qquad \therefore\ f(p) = -nR\log p + \text{定数}$$

と $f(p)$ がきまる．したがって

$$S = S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - nR\log\frac{p}{p_0} \tag{45•3}$$

となる．(18•4)は C_p と C_V が定数(したがって $\gamma=C_p/C_V$ も一定)の場合の式であって，それらが温度に依存する場合を含めた(45•3)の方がより一般的な式である．

以上を用いれば，ギブスの自由エネルギー $G=H-TS$ は

$$G = H_0 - TS_0 + \int_{T_0}^{T} C_p\mathrm{d}T - T\int_{T_0}^{T}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T + nRT\log\frac{p}{p_0} \tag{45•4}$$

と表されることがわかる．これを n で割って1モルあたりにすれば，化学ポテンシャル

$$\mu(p, T) = h_0 - Ts_0 + \int_{T_0}^{T} c_p\mathrm{d}T - T\int_{T_0}^{T}\frac{c_p}{T}\mathrm{d}T + RT\log\frac{p}{p_0} \tag{45•5}$$

が得られる．

気体の種類を添字 i で区別することにして

$$\mu_i^{(0)}(p, T) = h_{i0} - Ts_{i0} + \int_{T_0}^{T} c_{ip}\mathrm{d}T - T\int_{T_0}^{T}\frac{c_{ip}}{T}\mathrm{d}T + RT\log\frac{p}{p_0} \tag{45•6}$$

と書くことにしよう．

(2)　**混合理想気体の化学ポテンシャル**

いま $i=1, 2, \cdots$ で区別される種類の異る気体をそれぞれ $n_1, n_2, \cdots$ モルずつ用意し，その圧力を p，温度を T にしたとする．体積は

$$V_1 = \frac{n_1RT}{p}, \quad V_2 = \frac{n_2RT}{p}, \ \cdots \tag{45.7}$$

となる．そこで，体積 V が

$$V = V_1 + V_2 + \cdots$$

であるような器を用意して，これらの気体を入れて温度を T にしたとすると，各成分気体の**分圧**は

$$p_1 = \frac{V_1}{V}p, \quad p_2 = \frac{V_2}{V}p, \quad \cdots$$

となるが，混合気体の圧力はこれら分圧の和に等しい(**ドルトンの分圧の法則**)から，それは

$$p_1+p_2+\cdots = \left(\frac{V_1}{V}+\frac{V_2}{V}+\cdots\right)p = p$$

となる．

圧力 p，温度 T で用意した混合前の各気体の内部エネルギーを $U_i(T)$，エンタルピーを $H_i(p,T)$ とする．混合後も温度は T なので，理想気体の内部エネルギーは変化しないから $U=\sum U_i$ である．したがって，$V=V_1+V_2+\cdots$ であることも考慮すると，混合気体のギブス自由エネルギーは，

$$\begin{aligned} G &= U+pV-TS \\ &= \sum_i U_i(T)+p(V_1+V_2+\cdots)-TS \\ &= \sum_i \{U_i(T)+pV_i\}-TS \\ &= \sum_i H_i(p,T)-TS \end{aligned}$$

となることがわかる．問題は S である．

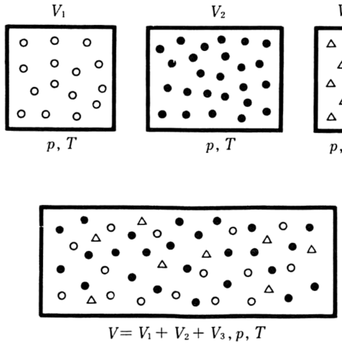


図 45・1

そこで§20の議論を思い出す必要がある．各気体は，はじめ体積 V_i の器に入っていたのが V の器に移ったので，これによってエントロピーが

$$\varDelta S_i = n_i R \log \frac{V}{V_i}$$

だけ増すことになる，というのが§20の結果であった．したがって，

$$S = \sum_i \left(S_i + n_i R \log \frac{V}{V_i} \right) \tag{45•8}$$

となっている．これを入れるとGは

$$G = \sum_i \{H_i(p, T) - TS_i(p, T)\} - RT \sum_i n_i \log \frac{V}{V_i}$$
$$= \sum_i G_i(p, T, n_i) + RT \sum_i n_i \log \frac{V_i}{V}$$

となることがわかる．(45•6)の記号を使えば

$$G_i(p, T, n_i) = n_i \mu_i^{(0)}(p, T) \tag{45•9}$$

であるし，(45•7)を思い出せば

$$c_i \equiv \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \cdots} \tag{45•10}$$

は成分 i のモル分率である．したがって

$$G = \sum_i n_i \{\mu_i^{(0)}(p, T) + RT \log c_i\} \tag{45•11}$$

と表されることがわかる．

i 番目の成分の化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, \bar{n}_i} = \mu_i^{(0)}(p, T) + RT \log c_i \tag{45•12}$$

となって*，純粋のときの $\mu_i^{(0)}$ とは最後の項だけ違ってきている．

§46. 質量作用の法則

こんどは化学反応を考えてみよう．例えば

---

* $$\frac{\partial}{\partial n_i} \sum_j n_j \log c_j = \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_j (n_j \log n_j - n_j \log n)$$
$$= \frac{d}{dn_i} n_i \log n_i - \log n - \sum_j n_j \frac{\partial}{\partial n_i} \log n$$
$$= \log n_i + 1 - \log n - \sum_j n_j \times \frac{1}{n} = \log \frac{n_i}{n} = \log c_i$$

$$N_2+3H_2 = 2NH_3 \tag{46•1}$$

$$H_2+I_2 = 2HI \tag{46•2}$$

というような場合を考えると，これらの式の左辺から右辺へ向かう反応と，逆に右辺から左辺へ向かう反応の両方がおこりうる．(46•2)の反応の場合なら，H_2 と I_2 の分子が衝突して HI 分子2個になる，という過程だけがおこるわけではない．H_2 と I_2 がたくさんあって HI 分子がほとんどなければ，このような右向きの数の方が多いから，全体として反応は右向きに進む．ところが，できた HI をとり除かなければ，HI 分子の数は増すから，それに比例して左向きの過程のおこる数も増してくる．こうしてどこかでこの両方がつり合うと，H_2 分子の数も I_2 分子の数も HI 分子の数もその平均が変化しない定常状態になる．これが**化学平衡**の状態である．

もちろん，右向きと左向きとで，どちらがおこりやすいか，という違いは当然存在する．右向きの方がおこりやすければ，反応式の右辺の物質がたくさんあって左辺の物質は少ししかないような状態が平衡状態になる，ということになる．

いま(46•1)式の場合を例にとって考えることにしよう．N_2, H_2, NH_3 をそれぞれ番号 1, 2, 3 で区別することにする．それらのモル数を n_1, n_2, n_3 とする．いま

$$N_2+3H_2 \longleftarrow 2NH_3$$

という反応が進行したときの n_1, n_2, n_3 の変化を $\delta n_1, \delta n_2, \delta n_3$ とすると，これらは

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 = 1:3:-2$$

という比になるから，これらを

$$\delta n_1 = \delta\lambda,\ \ \delta n_2 = 3\delta\lambda,\ \ \delta n_3 = -2\delta\lambda \tag{46•3}$$

と書くことができる．一般式として，$\delta n_i = \nu_i \delta\lambda$ と記すことにしよう．

いまこの N_2, H_2, NH_3 の混合系のギブス自由エネルギーを $G(p, T, n_1, n_2, n_3)$ とする．通常，このような化学反応は p, T が一定という条件下で行なわれることが多いから，ここでもそういう扱いをしよう．そうすると，化学平衡が成

り立っている状態というのは，p と T が一定という条件下で G が最小になるような n_1, n_2, n_3 の状態である．したがって，ここで n_1, n_2, n_3 を上記の比で微小量だけ変化させたとしたとき，G の変化 δG は 0 になっているはずである．

$$\delta G = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T\bar{n}_i} \delta n_i = \sum_i \mu_i \delta n_i = \sum_i \nu_i \mu_i \delta\lambda = 0$$

これに(45•12)を代入すると，

$$\sum_i \nu_i \{\mu_i{}^{(0)}(p, T) + RT \log c_i\} = 0 \qquad (46•4)$$

が得られる．書きなおして

$$\sum_i \nu_i \log c_i = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i{}^{(0)}(p, T)$$

として，右辺を

$$\log K \equiv -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i{}^{(0)}(p, T)$$

とおくと，

$$\prod_i c_i{}^{\nu_i} = K(p, T) \qquad (46•5)$$

ただし

$$K(p, T) = \exp\{-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i{}^{(0)}(p, T)\} \qquad (46•6)$$

が得られる．(46•1)の反応の場合ならば

$$\frac{c_{\text{ちっ素}}\, c_{\text{水素}}{}^3}{c^2{}_{\text{アンモニア}}} = K(p, T)$$

ということになる．この(46•5)式は，互いに反応する気体とその生成気体とが化学平衡にあるときに，その成分のモル濃度に関して成立する関係式であって，**質量作用の法則**という．K のことを**平衡定数**と呼ぶ．

$\mu_i{}^{(0)}(p, T)$ のもっと具体的な形は(45•6)式に与えられている．これを入れると(46•6)は

$$K(p, T) = \exp\left\{-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \left[\psi_i(T) + RT \log \frac{p}{p_0}\right]\right\}$$

$$= \exp(T \text{ の関数}) \exp\left(-\sum_i \nu_i \log \frac{p}{p_0}\right)$$

となるから，

$$\sum_i \nu_i = \nu \tag{46•7}$$

とおくと

$$K(p, T) = (T\,\text{の関数})p^{-\nu} \tag{46•8}$$

と書けることがわかる.

(46•1)の反応では $\nu=2$ であるから

$$\frac{c_{\text{ちっ素}}\, c_{\text{水素}}{}^3}{c^2{}_{\text{アンモニア}}} = (T\,\text{の関数})p^{-2}$$

であり，(46•2)の反応では $\nu=0$ なので K は p には無関係で

$$\frac{c_{\text{水素}}\, c_{\text{沃素}}}{c_{\text{HI}}{}^2} = (T\,\text{のみの関数})$$

ということになる．この場合のように $\nu=0$ であると，圧力を変化させても温度を変えなければ，c_i は変化しない，つまり平衡が破れて反応がどちらかに進行することはない.

前の場合のように $\nu<0$ であると，温度を一定にしておいても圧力を増せば p^{-2} は減るから，ちっ素と水素の濃度を減らしてアンモニアのそれを増すように反応がおこる.

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

という反応がおこれば分子の数が減って圧力も減るので，はじめに外から加えた「圧力の増加」を打ち消すことになる．これは“一般に熱力学的な系で何らかの原因で平衡からはずれて変化がおこるときには，その原因を打ち消すような方向に変化がおこる”という**ルシャテリエの原理**の一つの場合である.

温度の影響を調べるには(46•6)式に戻って $\sum \nu_i \mu_i{}^{(0)}(p, T)$ を考えればよい. (46•1)の反応の場合なら

$$\mu^{(0)}{}_{\text{ちっ素}} + 3\mu_{\text{水素}}{}^{(0)} - 2\mu^{(0)}{}_{\text{アンモニア}}$$

ということになるから，反応が右向きに進むことによって

(i)　$\sum_i \nu_i \mu_i{}^{(0)}(p, T) > 0$　ならば化学ポテンシャルは減少し

(ii)　$\sum_i \nu_i \mu_i{}^{(0)}(p, T) < 0$　ならば化学ポテンシャルは増加する.

(i)の場合には

$$K(p,T)=\mathrm{e}^{-(\text{正の数})/T}$$

であるから，Tが上昇すれば$K(p,T)$は増加する．そうすると反応は左向き，つまり化学ポテンシャルが増すように生じることになる．温度を下げれば逆になる．

(ii)の場合には

$$K(p,T)=\mathrm{e}^{(\text{正の数})/T}$$

であるから，温度が高くなると$K(p,T)$は減少し，反応は右向き，つまり前と同様に化学ポテンシャルが増す方向に，おきる．

質量作用の法則(46•5)は

$$c_i \propto \exp\left\{-\frac{1}{RT}\mu_i{}^{(0)}(p,T)\right\} \tag{46•9}$$

であることを示している．いま，アボガドロ数をN_0とすると$R/N_0=k$はボルツマン定数，$\mu_i{}^{(0)}/N_0$は分子1個あたりの(純粋物質の)ギブス自由エネルギーということになるが，上の式は

$$c_i \propto \exp\left\{-\frac{1}{kT}\frac{\mu_i{}^{(0)}(p,T)}{N_0}\right\} \tag{46•10}$$

となるから，ボルツマン因子とよく似た形になっている．ただしエネルギーのところに分子1個あたりのギブス自由エネルギーが入っている点が少し違う．$G=U+pV-TS$であるが，理想気体では$pV=nRT$なのでGとUとの差のうちのpVは上式の比例関係にはきいてこない．$-TS$に相当する差が何を表すかが知りたいところであろう．よく知られたエントロピーの式(33•3)を1モルについて書いた式

$$s=k\log W \qquad (W\text{は1モルの熱力学的重率})$$

を入れてみると

$$\exp\left(-\frac{1}{kT}\frac{-TS}{N_0}\right)=\exp\left(\frac{1}{N_0}\log W\right)=W^{1/N_0}$$

であるから，これは分子1個あたりの熱力学的重率とでも名付くべきものである．図30•2に示されている気体分子の例に限らず，一般に一つの系がとりう

るミクロに異る状態の数はエネルギーによって異る．それをボルツマン因子の前に掛けておいてもよいのであるが，そのかわりに，指数の方に入れたのが自由エネルギーのなかの $-TS$ という項に対応するのである．そういうわけで(46•9),(46•10)の右辺は重率をも考慮に入れたボルツマン因子であると考えることができる．モル濃度がそういうものに比例する，というのがこれらの式である．

(46•9)は $\mu_i{}^{(0)}$ の低いものほど c_i が大きく，高いものほど c_i が小さいことを示す．$\mu_i{}^{(0)}$ 自体も T によって変化するがそれを別にすると，指数の分母 RT が c_i の相対比を大きく左右する．T が小さいと $\mu_i{}^{(0)}$ の僅かの差でも(46•9)の右辺の指数関数(の相対的な比)には大きくひびくので，$\mu_i{}^{(0)}$ の低い高いによる c_i の大小(比)が著しくなる．温度を上げると化学ポテンシャルの増す向きに反応が進行するということは，一応このようにして理解できるかと思う．

問　　題

[1]　1モルの気体に対するファン・デル・ワールス方程式(5・1)が与えられているとき，n モルに対する方程式が(5・2)式のようになることを示せ.

[2]　臨界点では$(\partial p/\partial v)_T=0$, $(\partial^2 p/\partial v^2)_T=0$ であることを用いて，ファン・デル・ワールス気体の臨界温度は $T_c=8a/27Rb$, そのときの圧力は $p_c=a/27b^2$, 1モルあたりの体積は $v_c=3b$ であることを示せ.

[3]　理想気体では等温圧縮率は $\kappa=1/p$, 体膨張率は $\beta=1/T$ になることを示せ.

[4]　ファン・デル・ワールス気体の等温圧縮率，体膨張率を求めよ.

[5]　1モルの理想気体を10気圧に圧縮したものがある. 20°C で等温準静的にこれを膨張させ，1気圧にまでもっていくとき，気体が外にする仕事は何ジュールか. このとき気体が吸収する熱量は何カロリーか.

[6]　音波の速度 c は，密度を ρ として，$c=\sqrt{\mathrm{d}p/\mathrm{d}\rho}$ で与えられる. 音波が伝わるときの空気の変化は断熱的であるとして，1気圧，0°C の空気中の音速を求めよ. また t°C のときの音速はどうか. $|t|$ はあまり大きくないとする. 空気の比熱比は $\gamma=1.41$, 平均分子量は 28.9 である.

[7]　圧力が p_1 で体積が V_1 の理想気体を，断熱自由膨張で体積を V_2 にまで変化させる. このときの圧力を p_2 とする. つぎに，圧力を p_2 に保ったまま気体の体積を V_1 にまで圧縮して戻し，最後に体積を V_1 に保ったまま加熱して圧力を変化させて，p_2 から p_1 に戻す.

$$(p_1, V_1) \xrightarrow[\text{自由膨張}]{} (p_2, V_2) \xrightarrow[\text{等圧圧縮}]{} (p_2, V_1) \xrightarrow[\text{加熱}]{} (p_1, V_1)$$

この過程を利用して，マイヤーの関係式 $C_p=C_V+nR$ を証明せよ.

[8]　理想気体の微小な準静的過程で，外から吸収する熱量は1モルにつき

$$d'Q = \frac{C_V}{R}Vdp + \frac{C_p}{R}pdV$$

で与えられることを示せ.

［**9**］ 1モルの理想気体に図 P・1のようなサイクルを行なわせる. 熱容量は定数であるとして A→B, B→C, C→D, D→A の各段階において外から吸収する熱量, 外へする仕事を計算せよ.

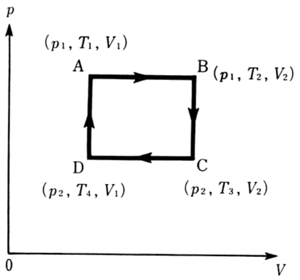


図 **P・1**

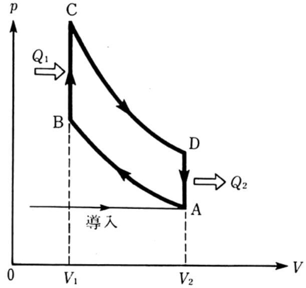


図 **P・2**

［**10**］ ガソリンエンジンでは, 少量のガソリンを混ぜた空気を, 可動ピストンで閉じこめられたシリンダーの中に導入する. このガスは大体図 P・2の A→B→C→D→A で表されるような4段階のサイクル(**オットー・サイクル**)を行なう.

A→B：混合ガスの断熱圧縮

B→C：爆発により(ほとんど体積一定のまま急激に)圧力が急増する

C→D：断熱膨張でピストンが強い力で押され, 大きな仕事をする

D→A：体積一定のままで冷却する(排出)

このとき, B→C で吸収する熱量を Q_1, D→A で放出する熱量を Q_2 としたとき, 効率

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

は

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

で与えられることを示せ．ただし $r=V_2/V_1, \gamma=C_p/C_V$ である．(B→C, D→A では温度は一定でないから，温度の異る連続無限個の熱源とつぎつぎに接触していると考えることにせよ.)

［**11**］ 理想気体1モルが行なう図のような2種の準静的サイクルの効率が

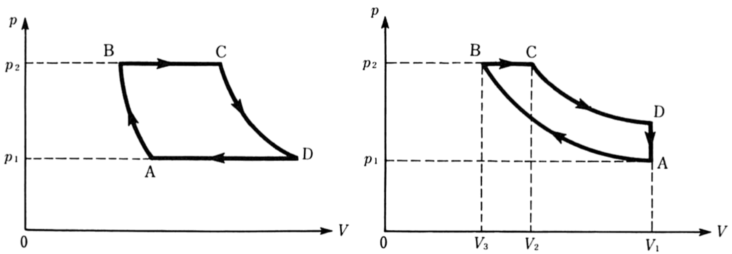
(i)　ジュール・サイクルでは

$$\eta=1-\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

(ii)　ディーゼル・サイクルでは

$$\eta=1-\frac{1}{\gamma}\frac{(V_2/V_1)^\gamma-(V_3/V_1)^\gamma}{(V_2/V_1)-(V_3/V_1)}$$

となることを示せ.



(i)　ジュール・サイクル　　(ii)　ディーゼル・サイクル

図 **P・3**

［**12**］ (i)　ビルを冷房するのにカルノー冷凍器を使うとする．外の気温は 35°C，ビル内の温度は 20°C に保ちたい．エンジンが 12 kw のモーターで動くものとすると，1時間あたりどれだけの熱をビルから取り去っていることになるか.

(ii)　ビルには外気温とビル内の気温との差に比例する熱量が流れこんでいるものとしたら，冷房をとめるとビル内の気温はどのように変化するか．とめてから 15 分でビル内の温度が 27.5°C に上がったとして，定数を決定せよ.

(iii)　上に求めた結果を用いて，ビルの熱容量を概算せよ.

［**13**］ 家庭の冷蔵庫内の温度が 5°C，室温が 20°C である．室内の空気から

冷蔵庫内に流れこむ熱量は1日に約 3×10^6 J である．冷蔵庫内を5°Cに保つために必要な電力は何wか．冷蔵庫は可逆的に働く理想的なものと仮定する．

［**14**］ 0°C，1気圧の氷1gを100°C，1気圧の水蒸気にしたとき，エントロピーはどれだけ増加するか．氷の融解熱は80 cal/g，100°Cの水の蒸発熱は540 cal/g である．

［**15**］ 理想気体の温度を T_1 から T_2 に上げるとき，圧力一定で行なう場合のエントロピーの増し高は，体積一定の場合のそれの γ 倍であることを示せ．

［**16**］ 0°C，1 kgの水を100°Cの熱浴と接触させる．水が100°Cになったとき，水の得たエントロピー，熱浴の放出したエントロピーはそれぞれいくらか．これによって宇宙のエントロピーはどれだけ増すか．

［**17**］ 温度30°Cの水10 kg中に，−5°Cの氷2 kgを入れ，1気圧のもとでよく混ぜて熱平衡に達せしめる．最終温度と系のエントロピー変化を計算せよ．水の比熱は1 cal/g•k，氷の比熱は0.5 cal/g•k，氷の融解熱は80 cal/g である．

［**18**］ 温度 T_1，質量 m の液体を，温度 T_2，質量 m の同じ液体と混ぜる．この系はまわりからは熱的に絶縁されている．平衡に達するまでにエントロピーは

$$2mc_p \log\frac{(T_1+T_2)/2}{\sqrt{T_1T_2}}$$

だけ変化することを示し，これが正であることを証明せよ．c_p は定圧比熱(単位質量あたりの熱容量)である

［**19**］ 一つの系が等温可逆サイクルを行なうとき，外から入った熱量の総和は0であり，したがって仕事も0である．これをムティエ(Moutier)の定理という．これを証明せよ．

［**20**］ $T\mathrm{d}S=C_V\mathrm{d}T+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V=C_p\mathrm{d}T-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p$ を証明せよ．また，この結果を使って次式を証明せよ．

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

[21]　ファン・デル・ワールス気体の体積を V_1 から V_2 まで，等温的に可逆膨張させるために，外から加えるべき熱量を求めよ．

[22]　ファン・デル・ワールス気体1モルの内部エネルギー，エンタルピー，エントロピー，ヘルムホルツ自由エネルギー，ギブス自由エネルギーを求めよ．ただし定積モル比熱は温度に無関係な定数とする．

[23]　一様な圧力(静水圧)を受けている液体または等方性の固体がある．その熱膨張率 β と等温圧縮率(体積弾性率の逆数) κ

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

が定数とみられるような領域では，状態方程式は

$$V = V_0\{1+\beta(T-T_0)-\kappa(p-p_0)\}$$

で与えられることを示せ．また，C_p が一定ならばエントロピーは

$$S = C_p \log\frac{T}{T_0} - \beta V_0(p-p_0)+S_0$$

で与えられ

$$C_p - C_V = \frac{\beta^2}{\kappa} V_0 T$$

となることを示せ．

[24]　0°C, 1モルの水銀を，断熱的に圧力0から1000気圧まで加圧すると，温度はどれだけ上昇するか．体積は 14.7 cm³/mol，膨張率は $1.78\times10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1}$，$C_p=6.69$ cal/mol･K である．

[25]　水の膨張率は4°C付近では一定ではなく，特異なふるまいを示す．次頁の表は，1気圧のもとで温度をいろいろに変えたときの水1gの体積の変化を示す．この表を用いて，水圧機中の水の圧力を1気圧から1000気圧まで断熱的に増加したときの温度変化を求めよ．はじめの温度が，2°C, 4°C, 50°C の場合について，なるべく正確に計算せよ．等温圧縮率 $\kappa=50\times10^{-6}\,\mathrm{atm}^{-1}$ は一定としてよい．

[26]　温度 T の熱浴に浸した器に気体を入れ，上面を重い可動のピストン(質量 M)でふたをする．ピストンの外側は真空とし，気体にかかる力はピス

表 P·1

温度(°C)	V(cm³)
0	1.00013
2	1.00003
4	1.00000
6	1.00003
10	1.00027
20	1.00177
50	1.01207
75	1.02576
100	1.04343

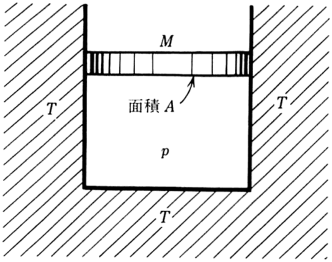


図 P·4

トン(面積 A)の重さだけとする．気体の圧力を p とするとき，気体とピストンを合わせた系の釣り合いの条件を求めよ．またこの釣り合いは，気体の体積を V とするとき

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad \text{ならば安定であるが}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \quad \text{ならば不安定である}$$

ことを示せ．

［**27**］ 細孔があって気体が少しずつ通り抜けられる断熱的な栓を，管の途中につめて，管を左右に分けておく．可動のピストンによって，栓の左側は圧力が p_1，右側は圧力が $p_2(p_1>p_2)$になるようにしておくと，気体は少しずつ左から右へ栓を通り抜ける．ジュールとトムソンは，このような実験で，左側の温度を T_1 としたときに，右側に抜けた気体の温度 T_2 がどうなるかを測定した．

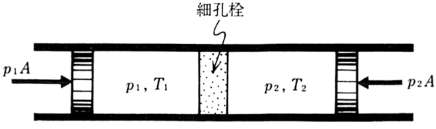


図 P·5　ジュール－トムソンの実験

最初気体を左側だけに入れたとき体積が V_1 であったとし，その内部エネルギーを U_1 とする．上のような圧力を加え続け，全部の気体が右側に抜けたときにその体積が V_2，内部エネルギーが U_2 になったとする．

(i)　このとき，気体のエンタルピー H は一定に保たれていることを示せ．

(ii)　T_2 が T_1 より低いときには，$(\partial T/\partial p)_H$ の符号はどうなっているか．

(iii)　この $(\partial T/\partial p)_H$ を**ジュール-トムソン係数**というが，これは

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}$$

という式に従うことを示せ．

［**28**］　§21で調べたゴムひもを，断熱的に引き伸ばすと温度が上昇し，張力を一定に保ったまま温度を上げると長さが縮むことを示せ．

［**29**］　暖房で部屋を暖める場合に，外気との温度差 $T-T_0$ が外気の絶対温度 T_0 にくらべて小さいならば，暖房によって部屋が得るエクセルギーは，加えられた熱量の約 $(T-T_0)/2T_0$ に過ぎないことを示せ．

【ヒント】　図26•2の灰色部分を三角形で近似せよ．

［**30**］　電力を使って暖房をするのに，ジュール熱を発生させて部屋を暖める場合と，外気を低温熱源とし室内の空気を高温熱源とした可逆冷凍機を電力で動かし外気からとった熱を用いて部屋を暖める場合とで，どのくらい消費電力にちがいがあるか．

［**31**］　温度が一定の場合に，平均自由行程と気体の圧力の関係はどのようになるか．

［**32**］　標準状態(0°C, 1気圧)の気体内に小さな立方体を考えたとして，その中の分子数のゆらぎが0.1%であるとしたら，この立方体の大きさは大体どのくらいのはずか．

［**33**］　同種の原子が6個あるとする．並進運動は度外視する．この原子は，内部の電子の運動のしかたの違いによって，エネルギー0，ε，2ε の3つの状態だけをとることができるものとする．本文の記号を用いるならば，$\varepsilon_1=0$, $\varepsilon_2=\varepsilon, \varepsilon_3=2\varepsilon$；$Z_1=Z_2=Z_3=1$；$N=N_1+N_2+N_3=6$ である．

(i)　この6原子系がとることのできる微視的状態の総数はいくらか．

(ii)　$N_1=3, N_2=2, N_3=1$ の場合の微視状態の数 $W(3,2,1)$ を求めよ．

(iii)　$W(N_1, N_2, N_3)$ が最大となる分布のエネルギーを求めよ．

(iv)　系の全エネルギーが 5ε のとき，微視的状態の総数はいくらか．ただし原子は区別できるものとせよ．

［34］　マクスウェル－ボルツマンの速度分布則(31・12)を300 K，1気圧の酸素に適用し，図30・2の碁盤の目のおのおのを占める分子の平均数を概算せよ．

［35］　気体分子の速さに関するマクスウェルの分布則から，分子のエネルギーに関する分布関数を求めよ．エネルギーの分布関数 $\varphi(\varepsilon)$ とは，エネルギーが ε と $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ の間にある分子の数が $\varphi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$ で与えられるような関数のことである．

［36］　7個の同じ原子からなる系がある．各原子は3つの異る状態をとることができる．そのうちの2つは同じエネルギー(それを0とする)をもち，残る1つはそれより 10^{-3} eV 高いエネルギーをもつ*($Z_1=2, Z_2=1$；$\varepsilon_1=0, \varepsilon_2=10^{-3}\mathrm{eV}$)．

(i)　$N_1=5, N_2=2$ のときの系の内部エネルギーとエントロピーはいくらか．

(ii)　温度 T の熱源と接触させたところ，上の分布に変化がおこらなかったとしたら，T はいくらと考えられるか．

(iii)　この系の分配関数を記せ．

［37］　常磁性体のエントロピーの温度と磁場への依存性は図のようになっている．断熱消磁の過程をこの図の上で示すとどのように表されるか．

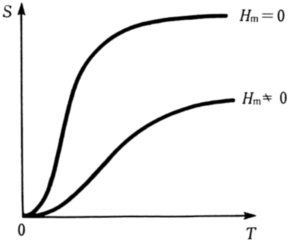


図 P・6

*　1 eV(電子ボルト)$=1.602\times10^{-19}$ J は原子物理学でよく使われるエネルギーの単位．電子を1ボルトの電位差で加速したときのエネルギー．

［**38**］　キュリーの法則 $P_{\mathrm{m}}=CH_{\mathrm{m}}/T$ に従う磁性体について，つぎの結果を証明せよ．

（i）　C_P は温度 T だけの関数である

(ii)　$S=\int C_P\frac{\mathrm{d}T}{T}-\frac{VP_m{}^2}{2C}+$定数

(iii)　$C_H-C_P=\frac{VP_{\mathrm{m}}{}^2}{C}$

(iv)　$\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T=2\frac{CVH_{\mathrm{m}}}{T^2}$

［**39**］　量子力学によれば，ミクロの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の成分は $\mu\cos\theta(0\leqq\theta<\pi)$ のように連続的な値 $-\mu<\mu\cos\theta\leqq\mu$ をとることを許されず，何個かのとびとびの値だけをとる．最も極端な場合には $+\mu$ と $-\mu$ の 2 つの値だけが許される．そのような場合について§36 と同様な議論をしてキュリーの法則を導け．

［**40**］　磁性体の場合，気体の圧力に対応するのが磁場の強さ H_{m}，体積に対応するのが磁気分極 P_{m} あるいは磁束密度 $B=B_0+P_{\mathrm{m}}$ である．そこで，温度 T と磁場の強さ H_{m} を独立変数とする場合に便利なのはギブス自由エネルギー G である．さて，ある種の金属は低温度では電気抵抗のない超電気伝導状態になるが，この状態では $H_{\mathrm{m}}\neq0$ でも $B=0$ という著しい特性がある(**マイスナー効果**という)．ただし H_{m} がある値 H_c(温度によって異る)以上になると，超伝導状態を保てなくなり，正常状態になって内部の B は μ_0H_{m} に等しくなって

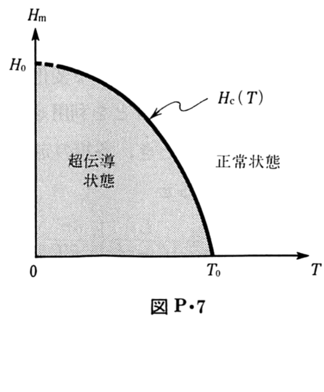


図 **P・7**

しまう*.

(i)　T_0 より低い任意の温度 T において，$H_{\mathrm{m}}>H_c$ の正常状態では，ギブスの自由エネルギー $G_n(T, H_{\mathrm{m}})$ は T だけにしかよらないことを示せ.

(ii)　超伝導状態のギブス自由エネルギー $G_s(T, H_{\mathrm{m}})$ は

$$G_s(T, H_{\mathrm{m}}) = G_s(T, 0) + \frac{1}{2} V\mu_0 H_{\mathrm{m}}^2$$

と書けることを示せ.

(iii)　$H_{\mathrm{m}}=H_c$ では $G_n=G_s$ となることを使って，このときの両状態のエントロピーの差が

$$S_n - S_s = -\frac{1}{2} V\mu_0 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} H_c^2(T)$$

となることを示せ.

(iv)　温度 T で金属が超伝導状態から正常状態へ移るときの潜熱はいくらか.

(v)　$T=T_0$($H_{\mathrm{m}}=0$ の場合の転移点)では

$$C_s - C_n = V\mu_0 T_0 \left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2_{T=T_0}$$

となることを示せ.

(vi)　もし $H_c=H_0\{1-(T/T_0)^2\}$ が成り立つとすれば C_n と C_s の関係はどうなるか.

[**41**]　§40 の議論は，体積が一定の断熱容器内に封入された物質の 2 相間の平衡を扱っている．断熱ではなくて，容器が一定温度の熱源になっていて，内部の物質の行なう変化がすべてその温度の等温変化である場合には，平衡条件はどうなるか．等温定積に保たれたときに生じる変化は，ヘルムホルツの自由エネルギー F を最小にするように生じることを利用せよ.

[**42**]　1 つの物質が 2 つの相にあるとき，各相の定圧モル比熱を C_p', C_p'' とし，1 モルがもつ体積を v', v'' とすると

$$C_p'' - C_p' = \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} - \frac{L}{T} + \frac{L}{v''-v'}\left\{\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p\right\}$$

---

*　正常状態の金属が磁場から受ける影響を無視している.

が成り立つことを証明せよ．L は 1 モルの潜熱である．

【ヒント】 $s''-s'=L/T$ を T で微分し，(23･4)とクラペイロン－クラウジウスの式を用いる．

［**43**］ 前問で，2 相の一方が液体，他方がその蒸気であって，蒸気が理想気体のようにふるまうとしたら，結果はどのような式となるか．

［**44**］ (i) 融点における氷の融触熱は 3.34×10^5 J/kg，融解による体積変化は $-9.05\times10^{-5}\,\mathrm{m^3/kg}$ である．氷の融解曲線のこう配を $\mathrm{N/m^2K}$ で求めよ．

(ii) -2°C, 1 気圧の氷を等温的に圧縮するとき，氷が融けはじめる圧力を求めよ．

(iii) -2°C の氷の $(\partial p/\partial T)_V$ を計算せよ．膨張率は $\beta=15.7\times10^{-5}\,\mathrm{K^{-1}}$，等温圧縮率は $\kappa=120\times10^{-12}\,\mathrm{m^2/N}$ である．

(iv) -2°C，1 気圧の氷を体積が一定の容器に入れ，温度を上げていくとき，氷が融けはじめる温度と，そのときの圧力はいくらになるか．

［**45**］ $\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p+\sum_i\mu_i\mathrm{d}n_i$ を証明し，

$$\mu_i=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,\bar{n}_i}$$

を導け．

［**46**］ 体積 V の容器を隔壁で 3 つの部分に分け，それぞれにヘリウム 100 モル，ネオン 200 モル，アルゴン 300 モルが入っているとする．温度はどれも 300K で圧力は 2 気圧であったとする．この隔壁をとり除いて気体を混合させて熱平衡にした．このとき

(i) 混合気体中の各気体のモル分率，分圧はいくらか．

(ii) 系のギブス自由エネルギーとエントロピーの変化を求めよ．

問題解答

［2］ $p=\dfrac{RT}{v-b}-\dfrac{a}{v^2}$, $\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T=\dfrac{2a}{v_3}-\dfrac{RT}{(v-b)^2}$, $\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T=\dfrac{2RT}{(v-b)^3}-\dfrac{6a}{v^4}$

であるから

$$p_c=\frac{RT_c}{v_c-b}-\frac{a}{v_c{}^2} \tag{1}$$

$$\frac{RT_c}{(v_c-b)^2}=\frac{2a}{v_c{}^3} \tag{2}$$

$$\frac{2RT_c}{(v_c-b)^3}=\frac{6a}{v_c{}^4} \tag{3}$$

(2), (3) から

$$\frac{v_c-b}{2}=\frac{v_c}{3} \qquad \therefore\ v_c=3b$$

これを (2) に入れて,　　$T_c=8a/27Rb$

求めた v_c と T_c を (1) に入れて,　　$p_c=a/27\,b^2$.

［4］
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\frac{1}{(\partial p/\partial V)_T}$$

であるから,

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

から得られる $(\partial p/\partial V)_T$ を計算してその逆数をとり (6･3) を用いれば

$$\kappa=\frac{(V-nb)\,V^2}{pV^3-n^2aV+2n^3ab}$$

同様にして

$$\beta=\frac{nRV^2}{pV^3-n^2aV+2n^3ab}.$$

［5］ $W=\displaystyle\int p\mathrm{d}V=RT\int\frac{\mathrm{d}V}{V}=RT\log\frac{V_2}{V_1}=RT\log\frac{p_1}{p_2}=RT\log 10.$

20°C＝293 K では $RT=8.31\times293=2.43\times10^3$ J/mol, log 10＝2.30 であるから

$$W=2.43\times10^3\times2.3=5.6\times10^3\ \mathrm{J/mol}.$$

理想気体は等温度化では内部エネルギーが変化しないから，外へした仕事に等しいだけのエネルギーが熱として吸収されている．ゆえに上記の W をカロリーに換算したも

のが求める答である．仕事当量で換算すれば

$$Q = 5.6\times 10^3/4.18 = 1.34\times 10^3\ \mathrm{cal} = 1.34\ \mathrm{kcal}.$$

［**6**］ 断熱変化では，$p\rho^{-\gamma}=$(定数)，∴ $p=$(定数)ρ^γ
微分して

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho} = \gamma(\text{定数})\rho^{\gamma-1} = \frac{\gamma p}{\rho}$$

1 モルの体積を v とすると，(平均)分子量が M の気体の密度は，$\rho=(v/M)^{-1}$ となる．ゆえに

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho} = \gamma\frac{pv}{M} = \frac{\gamma RT}{M}$$

$\gamma=1.41, M=28.9, T=273$ を入れると，0°C の音速は

$$c_0 = \sqrt{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}} = 333\ \mathrm{m/sec}$$

$T=273+t=273\{1+(t/273)\}$ であるから

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \sqrt{\frac{273\gamma R}{M}}\left(1+\frac{t}{273}\right)^{1/2} = c_0\left(1+\frac{t}{546}\right)$$
$$= 333+0.61\,t \quad \mathrm{m/sec}.$$

［7］ 断熱自由膨張では熱の出入も仕事のやりとりもないから，内部エネルギーの変化はなく，したがって温度は変わらない．ゆえに，

$$p_1V_1 = p_2V_2 \qquad (\because T_1 = T_2)$$

が成り立つ．

等圧圧縮のとき気体に加えられる仕事は

$$W = -\int_{V_2}^{V_1} p_2\mathrm{d}V = p_2(V_2-V_1)$$

このとき温度が $T_1=T_2$ から T' にまで変わるが，

$$p_1V_1 = p_2V_2 = nRT_1 \fallingdotseq p_2V_1 = nRT'$$

であるから

$$T' = \frac{V_1}{V_2}T_1 < T_1 = T_2$$

つまり，この間に気体は外へ放熱している．その熱量は

$$Q = C_p(T_1-T')$$

である．

最後の過程は体積が一定であるから，仕事のやりとりはない．加えられる熱量は，

$$Q' = C_V(T_1-T')$$

である．この循環で内部エネルギーは全く元に戻るから，第 1 法則により

$$W-Q+Q'=0 \qquad \therefore\ W=(C_p-C_V)(T_1-T')$$

である．これに上に求めた式を入れると

$$C_p-C_V=\frac{p_2(V_2-V_1)}{T_1-(V_1/V_2)T_1}=\frac{p_2V_2}{T_1}=\frac{nRT_2}{T_1}=nR.$$

［8］ $d'Q=dU+pdV$ に(10•5)式を用いると $d'Q=C_VdT+pdV$ となる．ここで $pV=RT$ の対数をとって微分すれば得られる関係

$$\frac{dp}{p}+\frac{dV}{V}=\frac{dT}{T} \qquad \therefore\ dT=\frac{T}{p}dp+\frac{T}{V}dV$$

を dT に代入し，$pV=RT$ を使って変形すると，

$$\begin{aligned} d'Q &= C_V\frac{T}{p}dp+C_V\frac{T}{V}dV+pdV \\ &= C_V\frac{V}{R}dp+C_V\frac{p}{R}dV+\frac{R}{R}pdV \\ &= \frac{C_V}{R}Vdp+(C_V+R)\frac{p}{R}dV \\ &= \frac{C_V}{R}Vdp+\frac{C_p}{R}pdV. \end{aligned}$$

［9］ A→B：外から吸収する熱量 $Q_{AB}=C_p(T_2-T_1)=\frac{C_p}{R}(V_2-V_1)p_1$

外へする仕事 $W_{AB}=p_1(V_2-V_1)$

B→C：外から吸収する熱量 $Q_{BC}=-C_V(T_2-T_3)=-\frac{C_V}{R}(p_1-p_2)V_2$

外へする仕事 $W_{BC}=0$

C→D：外から吸収する熱量 $Q_{CD}=-C_p(T_3-T_4)=-\frac{C_p}{R}(V_2-V_1)p_2$

外へする仕事 $W_{CD}=-p_2(V_2-V_1)$

D→A：外から吸収する熱量 $Q_{DA}=C_V(T_1-T_4)=\frac{C_V}{R}(p_1-p_2)V_1$

外へする仕事 $W_{DA}=0$

容易に確かめられるように

$$Q_{AB}+Q_{BC}+Q_{CD}+Q_{DA}=W_{AB}+W_{BC}+W_{CD}+W_{DA}=(p_1-p_2)(V_2-V_1)$$

は長方形 ABCD の面積に等しい．

［10］ A→B で外から受けとる仕事 $=C_V(T_B-T_A)=(C_V/nR)(p_BV_1-p_AV_2)$

B→C で外から吸収する熱量 $Q_1=C_V(T_C-T_B)=(C_V/nR)(p_C-p_B)V_1$

C→D で外へする仕事 $=(C_V/nR)(p_CV_1-p_DV_2)$

D→A で外へ放出する熱量 $Q_2=C_V(T_D-T_A)=(C_V/nR)(p_D-p_A)V_2$

仕事の計算には§11の式(27頁)を用いた．

効率は

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{(p_D - p_A)\,V_2}{(p_C - p_B)\,V_1}$$

であるが，A→B と C→D が断熱変化であるから

$$p_A V_2^{\gamma} = p_B V_1^{\gamma}, \qquad \therefore\ p_A = K V_2^{-\gamma}, \quad p_B = K V_1^{-\gamma}$$

$$p_C V_1^{\gamma} = p_D V_2^{\gamma} \qquad \therefore\ p_C = K' V_1^{-\gamma}, \quad p_D = K' V_2^{-\gamma}$$

とおいて代入すれば

$$\eta = 1 - \frac{(K'-K)\,V_2^{1-\gamma}}{(K'-K)\,V_1^{1-\gamma}} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 1 = \frac{1}{\gamma^{\gamma-1}}.$$

［**11**］ (i) 外へする仕事は，

$$W = C_V\{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)\} + p_2(V_C - V_D) - p_1(V_D - V_A)$$

$$= C_p(T_C - T_B - T_D + T_A) \qquad (\because\ pV = nRT = C_V(\gamma-1)\,T)$$

B→C で受けとる熱量は

$$Q = C_p(T_C - T_B)$$

断熱過程では $Tp^{(1-\gamma)/\gamma}$＝一定であることを用いると

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}, \quad \frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

であるから

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

(ii) 外へする仕事は

$$W = C_V\{T_C - T_D - (T_B - T_A)\} + p_2(V_C - V_B)$$

$$= C_V\{T_C - T_D - T_B + T_A + (\gamma-1)(T_C - T_B)\}$$

$$= C_V\{\gamma(T_C - T_B) - (T_D - T_A)\}$$

B→C で吸収する熱量は

$$Q = C_p(T_C - T_B)$$

ゆえに

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\,\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

となるが，

$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{V_2}{V_3}, \qquad T_A V_1^{\gamma-1} = T_B V_3^{\gamma-1}, \qquad T_C V_2^{\gamma-1} = T_D V_1^{\gamma-1}$$

てあることを用いると

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\,\frac{(V_2/V_1)^{\gamma} - (V_3/V_1)^{\gamma}}{(V_2/V_1) - (V_3/V_1)}$$

が得られる．

［**12**］ (i) ビルから毎秒 1000 x J(x kw)の熱を取り去るものとすると，外部へは (x+12) kw で放熱していることになるが，このとき

$$\frac{x+12}{273+35}=\frac{x}{273+20}$$

が成り立つから，

$$x=234.4$$

したがって

$$234.4\times10^3\times60^2=8.44\times10^8\,\mathrm{J}=2.02\times10^8\,\mathrm{cal}.$$

(ii) 外気温を T_0，ビルの熱容量を C として

$$C\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=-k(T-T_0)$$

積分して

$$T-T_0=-15\,\mathrm{e}^{-kt/C}$$

15 min = 900 sec で $T-T_0=-15/2$ になるのであるから

$$\mathrm{e}^{-900k/C}=\frac{1}{2}$$

ゆえに

$$\frac{k}{C}=\frac{1}{900}\log 2=\frac{0.693}{900}=7.70\times10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

(iii) ビル内が 20°C のときに，$k(T-T_0)=-15k$ が(i)で求めた値になっていると考えられるから

$$15k=5.60\times10^4 \quad \text{より} \quad k=3.73\times10^3\,\mathrm{cal/sec\cdot K}$$

これと(ii)の結果とから

$$C=\frac{3.73\times10^3}{7.7\times10^{-4}}=4.85\times10^6\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{K}}.$$

［**13**］ 3×10^6 J/日＝34.7 J/sec＝34.7 w の割合いで 278 K の冷蔵庫から熱をとって 293 K の室内へ放熱しなければならないので，

$$\frac{34.7+x}{293}=\frac{34.7}{278}$$

より

$$x=1.87\,\mathrm{w}.$$

［**14**］ 0°C＝273 K で 1 g の氷を全部融かすときのエントロピー増加は

$$\Delta S_1=\frac{1}{273}\int\mathrm{d}'Q=\frac{80}{273}=0.293\,\mathrm{cal/K}$$

水 1 g を 273 K→373 K へ熱するときには

$$\Delta S_2 = \int_{273}^{373} \frac{d'Q}{T} = \int_{273}^{373} \frac{dT}{T} = \log\frac{373}{273} = 0.312\ \mathrm{cal/K}$$

100°C の水を全部気化させるときには

$$\Delta S_3 = \frac{540}{373} = 1.448\ \mathrm{cal/K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2.05\ \mathrm{cal/K} = 8.57\ \mathrm{J/K}.$$

［**15**］ 圧力一定の場合には $d'Q = C_p dT$ であるから

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \log\frac{T_2}{T_1}$$

体積一定のときには $d'Q = C_V dT$ なので

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \log\frac{T_2}{T_1}$$

ゆえに

$$\frac{\Delta S_p}{\Delta S_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

［**16**］ 水の得るエントロピーは，水 1 kg の熱容量が 1000 cal/K であるから

$$\Delta S_{\text{水}} = 1000\int_{273}^{373} \frac{dT}{T} = 1000 \log\frac{373}{273} = 312\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{K}} = 1300\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

熱浴は終始 373 K であって，10^5 cal の熱を水に与えるのであるから

$$\Delta S_{\text{熱浴}} = -\frac{10^5}{373} = -268\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{K}} = -1120\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

したがって

$$\Delta S_{\text{宇宙}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{熱浴}} = 180\ \mathrm{J}/K.$$

［**17**］ 最終温度を x°C とすると

$$10(30-x) = 2(0.5\times5+80+x) \quad \text{より} \quad x = 11.3°\mathrm{C}$$

30°C の水 10 kg を準静的に 11.3°C にするときに，水が失うエントロピーは

$$10^4\int_{284.3}^{303} \frac{dT}{T} = 10^4\times\log\frac{303}{284.3} = 6.37\times10^2\frac{\mathrm{cal}}{K}$$
$$= 2.66\times10^3\ \mathrm{J/K}$$

−5°C の氷 2 kg を準静的に 11.3°C の水にするときに，与えるエントロピーは

$$2\times10^3\times\left(0.5\int_{268}^{273}\frac{dT}{T} + \frac{80}{273} + \int_{273}^{284.3}\frac{dT}{T}\right)$$
$$= 2\times10^3\times(0.0092+0.293+0.0406) = 6.9\times10^2$$
$$= 6.86\times10^2\ \mathrm{cal/K} = 2.87\times10^3\ \mathrm{J/K}.$$

ゆえに系のエントロピーは約 50 cal/K＝200 J/K 増加する．

［**18**］ 最終温度は明らかに$(T_1+T_2)/2$ である．エントロピー変化は，準静的変化によ

るものを計算せねばならないから,

$T_1 \to \dfrac{T_1+T_2}{2}$ に対しては

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= mc_p \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} \frac{\mathrm{d}T}{T} \\ &= mc_p \log \frac{(T_1+T_2)/2}{T_1} \end{aligned}$$

$T_2 \to \dfrac{T_1+T_2}{2}$ に対しては

$$\Delta S_2 = mc_p \log \frac{(T_1+T_2)/2}{T_2}$$

全体としては

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2mc_p \log \frac{(T_1+T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}$$

一般に異る 2 数の相加平均は相乗平均より大きいから

$$\frac{T_1+T_2}{2} > \sqrt{T_1 T_2} > 0 \qquad \therefore\ \Delta S > 0.$$

［**19**］ 可逆サイクルであるから，クラウジウスの式は

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = 0$$

のように等式になる．ところが T が一定であるから，$1/T$ は積分の外に出してよく，

$$\oint \mathrm{d}'Q = 0$$

となる．サイクルであるから，第 1 法則により当然

$$\oint \mathrm{d}'W = 0$$

である．

等温可逆変化であれば，それと同じ温度の熱源としか熱の授受は行なわれていないはずである．もしそれで仕事がなされれば，トムソンの原理に矛盾することになる．したがって入った熱量の総和も 0 でなければならない，と言ってもよい．

［**20**］ $S=S(T, V)$ と考えると

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

であるが，これに T をかけ，右辺第 2 項にはマクスウェルの関係式(23･3)を用いれば

$$T\mathrm{d}S = C_V \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

が得られる.

同様に $S=S(T,p)$ と考えて

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

を導き，右辺第2項に(23・4)式を使えば

$$TdS=C_p dT-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

$S(T, V)$ および $S(T,p)$ について

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial V}=\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial T},\quad \frac{\partial^2 S}{\partial T\partial p}=\frac{\partial^2 S}{\partial p\partial T}$$

を使えば，あとの2式はただちに得られる.

[**21**]　$p=\dfrac{nRT}{V-nb}-\dfrac{n^2a}{V^2}$ であるから，外へする仕事は

$$\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{b}V=nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V-nb}-n^2a\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^2}=nRT\log\frac{V_2-nb}{V_1-nb}+n^2a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

である．一方，マクスウェルの関係式を用いた

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=\frac{n^2a}{V^2}$$

を利用すれば，等温変化における U の変化は

$$U_2-U_1=\int_{V_1}^{V_2}\frac{n^2a}{V^2}dV=-n^2a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

であるから，求める熱量は

$$nRT\log\frac{V_2-nb}{V_1-nb}$$

[**22**]　$C_V=\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ が定数，前問で求めたように $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\dfrac{a}{V^2}$ であるから，積分すれば

$$U(T, V)=C_V T-\frac{a}{V}+U_0$$

が得られる．エンタルピーは $H=U+pV$ であるから，

$$H=C_V T-\frac{2a}{V}+\frac{RTV}{V-b}+U_0$$

であることがわかる．エントロピーを求めるには，マクスウェルの関係式と状態方程式から得られる

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$$

および，定積比熱一定から得られる

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad \therefore \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

を積分すればよい．

$$S = R\log(V-b)+C_V\log T+S_0$$

自由エネルギー $F=U-TS$, $G=H-TS$ は

$$F = C_V T-\frac{a}{V}-C_V T\log T-RT\log(V-b)+U_0-S_0T.$$

$$G = C_V T-\frac{2a}{V}+\frac{RTV}{V-b}-C_V T\log T-RT\log T+U_0-S_0T.$$

［23］ $V=V(p, T)$ の微小変化を表す式

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

を V で割って β と κ を代入すると

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = -\kappa\mathrm{d}p+\beta\mathrm{d}T$$

となるから，積分して

$$\log\frac{V}{V_0} = -\kappa(p-p_0)+\beta(T-T_0)$$

となるが，液体や固体では V の相対的変化は微小であるから

$$\log\frac{V}{V_0} = \log\left(1+\frac{V-V_0}{V_0}\right) \fallingdotseq \frac{V-V_0}{V_0}$$

としてよい．したがって与式が得られる．

エントロピーは[20]の第２式を T で割ったものの積分によって

$$\int\mathrm{d}S = \int C_p\frac{\mathrm{d}T}{T}-\int\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p$$
$$= C_p\int\frac{\mathrm{d}T}{T}-\beta V_0\int\mathrm{d}p$$

から

$$S-S_0 = C_p\log\frac{T}{T_0}-\beta V_0(p-p_0)$$

と求められる．

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

であるから，C_V を求めるには上のエントロピーの式を，状態方程式を用いて T と V で表しておいてから計算すればよい．

［24］ 断熱変化であるからエントロピーは不変($S=S_0$)として前問の結果を使えばよ

い．与えられた数値を代入すると，到達する温度は $T=275.6\,\mathrm{K}$ と求められるから上昇は $2.6\,\mathrm{K}$.

［**25**］ 問題［20］の第２式

$$T\mathrm{d}S = C_p\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

を使うのであるが，$(\partial V/\partial T)_p$ を数値的に扱うときに表を用いる．断熱変化であるから $\mathrm{d}S=0$ とおき

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \qquad (※)$$

を積分すればよい．

１気圧のときの体積を $V(T,p_0)$ とすると，

$$V(T,p) = V(T,p_0) - \kappa(p-p_0)$$

において κ の T 依存性を省略できるなら

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}V(T,p_0)$$

とおくことが許される．$V(T,p_0)$ は，2°C, 4°C, 50°C のそれぞれについてテイラー展開の２次までとった式でその前後の V の値まで一致させるように係数をきめると，

2°C のところで，$V(T,p_0) = 1.00003-0.000033(T-275)+0.000009(T-275)^2$

4°C のところで，$V(T,p_0) = 1.00000+0(\mathrm{T}-277)+0.0000075(T-277)^2$

50°C のところで，$V(T,p_0) = 1.01207+0.000455(T-323)+0.0000037(T-323)^2$

と表されるから

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \begin{cases} -0.000033\ \mathrm{cm^3/K} = -3.3\times10^{-11}\ \mathrm{m^3/K} \\ 0 \qquad\qquad\ \ \mathrm{cm^3/K} \\ 0.000455 \quad\ \mathrm{cm^3/K} = 4.55\times10^{-10}\ \mathrm{m^3/K} \end{cases}$$

※式を積分して

$$\log\frac{T}{T_0} = \frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (p-p_0)$$

$p-p_0=999\mathrm{atm}=1.012\times10^8\ \mathrm{N/m^2}$ と $C_p=4.18\ \mathrm{J/K}$ を入れると

$$\log\frac{T_1}{275} = -0.80\times10^{-3} \text{ より } T_1-275 = -0.22\ \mathrm{K} \quad (2^\circ\mathrm{C})$$

$$\log\frac{T_2}{277} = 0 \qquad \text{ より } T_2-277 = 0 \qquad (4^\circ\mathrm{C})$$

$$\log\frac{T_3}{323} = 1.10\times10^{-2} \text{ より } T_3-323 = 3.6\ \mathrm{K} \quad (50^\circ\mathrm{C})$$

［**26**］ ヘルムホルツ自由エネルギー F について

$$dF = -p\,dV - S\,dT$$

が成り立つが，いまは温度一定の場合を考えているから $dT=0$ とおくと，

$$dF = -p\,dV \qquad \therefore \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

釣り合っているときには，気体の F とピストンの位置エネルギー Mgx（x は鉛直上向き）を合わせたものが極値をとり

$$\frac{d}{dx}(F+Mgx) = 0$$

となっていなければならない．$dV=A\,dx$ であるからこの条件は

$$A\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + Mg = 0 \qquad \therefore p = \frac{Mg}{A}$$

ということになる．安定であるためには，このとき $F+Mgx$ が x の関数として極小になっていることが必要である．このとき

$$\frac{d^2}{dx^2}(F+Mgx) > 0, \quad すなわち \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0$$

であるが，$(\partial F/\partial V)_T=-p$ なのであるから

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

ということになる．逆に $(\partial p/\partial V)_T>0$ ならば，上の釣り合いは自由エネルギーの極大で不安定となる．

［27］ (i) 気体が左から右へ全部通り抜けるだけの間に，左側のピストンが気体に加える仕事は p_1V_1 である．一方このとき，右側のピストンが気体からされる仕事は p_2V_2 になる．したがって，気体が外から受け取る仕事の量は $p_1V_1-p_2V_2$ であり，それだけ内部エネルギーが増すから

$$U_2-U_1 = p_1V_1-p_2V_2$$

したがって

$$U_1+p_1V_1 = U_2+p_2V_2$$

となり，エンタルピーの定義 $H=U+pV$ により

$$H_1 = H_2$$

となっていることがわかる．

(ii) $p_1>p_2$ であるから，$1\to2$ で温度が下がるためには

$$(\partial T/\partial p)_H > 0.$$

(iii) H の微小変化は $dH=TdS+Vdp$ であるから，等エンタルピー変化では $TdS=-Vdp$ となっている．S を p と T の関数とみると

$$\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T$$

と書けるから，これの T 倍に $T\mathrm{d}S=-V\mathrm{d}p$ を入れると

$$-V\mathrm{d}p=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p+T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T$$

これから

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}=\frac{-T(\partial S/\partial p)_T-V}{T(\partial S/\partial T)_p}$$

が得られる．左辺は $(\partial T/\partial p)_H$ と記すべき量であり，右辺の分母は C_p にほかならない．また，マクスウェル関係式(23・4)により右辺の分子の第1項を書きなおせるから，結局与えられた式が得られる．

（註） 気体では，温度が高いとジュール－トムソン係数は負であるが，低いと正になる．この変わり目の温度を逆転温度という．逆転温度は圧力の関数であるが，たいていの気体では1気圧のとき室温は逆転温度以下になっているので，圧力の低いところに噴出させると温度が下がる(ジュール－トムソン効果)．水素は1気圧のときの逆転温度が200 K である．

［28］ 断熱変化とは等エントロピー変化であるから $S=S(l,T)$ の微小変化を考えると

$$0=\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T\mathrm{d}l+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l\mathrm{d}T$$

であるから

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S=-\frac{(\partial S/\partial l)_T}{(\partial S/\partial T)_l}$$

となるが，§21(63頁)に示されているように，K を張力として

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T=\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l=\frac{K}{T}$$

であるから

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S=\frac{K}{T(\partial S/\partial T)_l}$$

となるが，右辺の分母は l を一定としたときの熱容量 C_l(気体の C_p に対応)であるから，結局

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S=\frac{K}{C_l}>0.$$

また，$K=K(l,T)$ と考えて

$$\mathrm{d}K=\left(\frac{\partial K}{\partial l}\right)_T\mathrm{d}l+\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l\mathrm{d}T$$

として，張力一定($\mathrm{d}K=0$)の場合を考えると，$\mathrm{d}l$ と $\mathrm{d}T$ の比は

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_K = \frac{-(\partial K/\partial T)_l}{(\partial K/\partial l)_T} = \frac{-K/T}{(\partial K/\partial l)_T}$$

となるが，[26]の場合と同様な安定性の考察から$(\partial K/\partial l)_T>0$ であることが示されるので，$(\partial l/\partial T)_K<0$ がわかる．

[29] 図26•2の灰色部分を三角形とみなせば

$$E = \frac{1}{2}(T-T_0)(S-S_0) = \frac{T-T_0}{2T_0}\frac{(S-S_0)\,T_0}{T_0}$$

となるが，$T\sim T_0$ であるからこの変化を等温変化と近似すれば，$(S-S_0)\ T_0$ は加えた熱量 Q にほぼ等しい．ゆえに

$$E \doteqdot \frac{T-T_0}{2T_0}Q$$

となる．$T_0=273$, $T-T_0=20$ とすると，エクセルギーは加えた熱量の約3.7%にしか過ぎない．

[30] 後者の方法をとることができたとすれば，消費電力が暖まった空気の得るエクセルギーに等しいことは，(26•1)式の導き方からわかるとおりである．これとジュール熱との比は前問で概算したようになっているから，もし理想的に後者の方法が実現できれば著しい省エネルギーが可能である．(実際に可能なのはジュール熱の場合の10%くらいまでであろうと言われている．)

[31] $\lambda \propto p^{-1}$.

[32] (29•7)式で $1-p\doteqdot 1$ としてよいから，

$$\frac{\Delta n}{n_0} = 10^{-3} = \sqrt{\frac{8}{n_0}} \quad \text{より} \quad n_0 = 8\times 10^6$$

標準状態では1モルが22.4 l を占めるから，

$$\text{分子の数密度} = 6.02\times 10^{23}/2.24\times 10^{-2} = 2.7\times 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$$

であり，したがって

$$\text{立方体の体積} = 8\times 10^6/2.7\times 10^{25} = 3\times 10^{-19}\ \mathrm{m^3}$$

$$\text{立方体の一辺} \doteqdot 7\times 10^{-7}\ \mathrm{m}.$$

[33] (i) $3^6 = 729$.

(ii) ${}_6C_3\times{}_3C_2\times{}_1C_1 = 60$.

(iii) $N_1+N_2+N_3=6$ という条件のもとに

$$W(N_1, N_2, N_3) = \frac{6!}{N_1!\,N_2!\,N_3!}$$

を最大にする N_1, N_2, N_3 を求めればよい．直接ためしてみてすぐわかるように

$$W(2,2,2)=90$$

が最大である．このときの系のエネルギーは，$2\times 0+2\times\varepsilon+2\times 2\varepsilon=6\varepsilon$.

(iv) 全エネルギーが 5ε になるのは

$$N_1=3, N_2=1, N_3=2\,;\ N_1=2, N_2=3, N_3=1\,;\ N_1=1, N_2=5, N_3=0$$

の3通りしかない．

$$W(3,1,2)+W(2,3,1)+W(1,5,0)=60+60+6=126.$$

（註） このように数が少ないときには，スターリングの公式などを用いるよりも，直接計算した方がよい．

［**34**］ 速度空間の体積 $\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ のなかに含まれる碁盤の目の数は

$$\frac{\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z}{(h/ml)^3}=\frac{m^3V}{h^3}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

（$V=l^3$ は気体の体積）

であるから，これで(31•12)式を割ったものが求める数である．N/V には1モルの場合の数（モル分子数/22.4$l\times$(300/273)）を入れれば

$$\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\frac{N}{V}=1.4\times 10^{-7}\times\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}$$

が求める平均占有数である．分子の速さを m/s で表すなら

$$\frac{mv^2}{2kT}=0.6\times 10^{-5}\times v^2$$

であるから，平均占有数が $v=0$ のところの 1/e になる速さは約 400 m/s である．

$\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}\leqq 1$ であるから，平均占有数は1よりずっと小さく，同じ碁盤の目（同一の量子状態）を2個以上の分子が同時に占めることはほとんどないと考えてよい．

［**35**］ 速さ v と ε との間には

$$\varepsilon=\frac{1}{2}mv^2$$

という関係があるから

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}v}=mv \qquad \therefore\ \mathrm{d}v=\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{mv}=\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

(31•9)式にこれらを入れて，v のかわりに ε で表せば

$$\varphi(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon=2\pi N\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon.$$

［**36**］ (i) 内部エネルギーは 2×10^{-3} eV.

$W(5,2)=\dfrac{7!}{5!2!}2^5=672$, $\log 672=6.51$ であるから，エントロピーは $6.51\,k=9.0\times 10^{-23}$ J/K.

(ii) 3つの状態の分布がボルツマン因子になっているのだから

$$\frac{5}{2}:\frac{5}{2}:2 = e^{-\varepsilon_1/kT}:e^{-\varepsilon_1/kT}:e^{-\varepsilon_2/kT}$$

より

$$\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{kT} = \log\frac{5}{4} = 0.223$$

を得る.

$$\therefore \quad T = 52\,\mathrm{K}.$$

(iii)　$\zeta=2+e^{-\varepsilon_2/kT}=2+e^{-11.6/T}$.

[37]　一定温度の熱浴に接触させた常磁性体に外から磁場をかけると，図の A→B のような変化によってエントロピーが減少する．つぎに，断熱的に磁場を 0 にすれば，S 一定のまま $H_m\to 0$ となるから，図の B→C という過程をたどって，温度は T_{A} から T_{C} まで低下する.

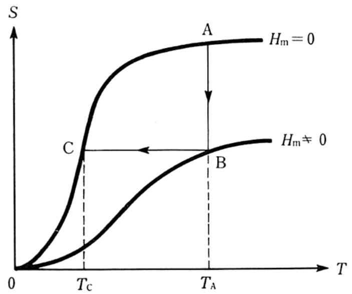


図 **P・8**

[38]　本文中にキュリー‐ワイスの場合が記されているから，それで T_c を 0 にすればよい．一応の筋道を見ておいてから，独力で試みるとよい.

[39]　$\varepsilon_1=-\mu H_{\mathrm{m}}, \varepsilon_2=+\mu H_{\mathrm{m}}$ という 2 つのエネルギー値だけが許されることになり，N 個の磁気モーメントは，ボルツマン因子 $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ に比例してこれらのエネルギーの状態をとるから

$$N_1 = N\frac{e^{\mu H_{\mathrm{m}}/kT}}{e^{\mu H_{\mathrm{m}}/kT}+e^{-\mu H_{\mathrm{m}}/kT}}$$

$$N_2 = N\frac{e^{-\mu H_{\mathrm{m}}/kT}}{e^{\mu H_{\mathrm{m}}/kT}+e^{-\mu H_{\mathrm{m}}/kT}}$$

が得られる．したがって

$$\langle\mu_z\rangle = \frac{N_1\mu + N_2(-\mu)}{N_1+N_2}$$

$$= \mu\frac{\mathrm{e}^{+\mu H_\mathrm{m}/kT} - \mathrm{e}^{-\mu H_\mathrm{m}/kT}}{\mathrm{e}^{+\mu H_\mathrm{m}/kT} + \mathrm{e}^{-\mu H_\mathrm{m}/kT}}$$

$$= \mu \tanh\frac{\mu H_m}{kT}$$

となることがわかる.

$$\tanh\xi = \frac{\mathrm{e}^\xi - \mathrm{e}^{-\xi}}{\mathrm{e}^\xi + \mathrm{e}^{-\xi}} = \frac{2\left(\xi + \frac{1}{6}\xi^3 + \cdots\right)}{2\left(1 + \frac{1}{2}\xi^2 + \cdots\right)} = \xi - \frac{1}{3}\xi^3 + \cdots$$

であるから，十分高温では

$$\langle\mu_z\rangle \fallingdotseq \frac{\mu^2}{kT}H_\mathrm{m} \qquad \therefore \quad P_\mathrm{m} = \frac{N\mu^2}{kT}H_\mathrm{m}.$$

［40］ (i) 正常状態では $P_\mathrm{m} = B - B_0 = \mu_0 H_\mathrm{m} - \mu_0 H_\mathrm{m} = 0$ と近似しているのであるから，(35•4)の第2式からわかるように

$$\left(\frac{\partial G_n}{\partial H_\mathrm{m}}\right)_T = 0 \qquad \therefore \quad G_n(T, H_\mathrm{m}) = G_n(T).$$

(ii) 超伝導状態では，$P_\mathrm{m} = -B_0 = -\mu_0 H_\mathrm{m}$ であるから，(35•3)は

$$\mathrm{d}G_s = -S_s\mathrm{d}T + V\mu_0 H_\mathrm{m}\mathrm{d}H_\mathrm{m}$$

となるが，(35•5)に $P_\mathrm{m} = -\mu_0 H_\mathrm{m}$ を入れると，

$$\left(\frac{\partial S_s}{\partial H_\mathrm{m}}\right)_T = 0 \qquad \therefore \quad S_s(T, H_\mathrm{m}) = S_s(T)$$

であることがわかるから

$$\mathrm{d}G_s = -S_s(T)\mathrm{d}T + V\mu_0 H_\mathrm{m}\mathrm{d}H_\mathrm{m}$$

を積分して

$$G_s(T, H_\mathrm{m}) = G_s(T, 0) + \frac{1}{2}V\mu_0 H_\mathrm{m}{}^2$$

が得られる.

(iii) エントロピーは(35•4)の第1式で計算できるから

$$S_n - S_s = \frac{\partial}{\partial T}(G_s - G_n) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\{G_s(T, 0) - G_n(T)\}$$

ところが，$H_m = H_c(T)$ で G_n と G_s が等しいという条件を式で書くと

$$G_n(T) = G_s(T, 0) + \frac{1}{2}V\mu_0 H_c{}^2(T)$$

となるから

$$G_s(T,0)-G_n(T) = -\frac{1}{2}V\mu_0 H_c{}^2(T)$$

であることがわかる．これを上の式に代入して，

$$S_n-S_s = -\frac{1}{2}V\mu_0\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}H_c{}^2(T).$$

(iv) $Q = T(S_n-S_s) = -\dfrac{1}{2}V\mu_0 T\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}H_c{}^2(T).$

(v)

$$\begin{aligned} C_s-C_n &= T\frac{\partial}{\partial T}(S_s-S_n) = \frac{T}{2}V\mu_0\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}T^2}H_c{}^2(T) \\ &= \frac{T}{2}V\mu_0\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(2H_c(T)\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right) \\ &= V\mu_0 T\left\{\left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2+H_c(T)\frac{\mathrm{d}^2H_c}{\mathrm{d}T^2}\right\} \end{aligned}$$

であるが，ここで $T\to T_0$ とすると，$H_c(T_0)=0$ なので

$$(C_s-C_n)_{T=T_0} = V\mu_0 T_0\left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2_{T=T_0}.$$

(vi) 上の式を用いれば

$$C_n-C_s = \frac{2TH_0{}^2}{T_0{}^2}\left\{1-3\left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right\}V\mu_0.$$

[41] $V=V'+V''$, $n=n'+n''$, $T'=T''=T$ が一定という条件のもとで，$\mathrm{d}F=0$ になる条件を考える．$F=F'+F''$ であるから，V' と n' の微小変化 $\mathrm{d}V'(=-\mathrm{d}V'')$, $\mathrm{d}n'$ $(=-\mathrm{d}n'')$ に対しては

$$\begin{aligned} \mathrm{d}F &= \left(\frac{\partial F}{\partial V'}\right)_{T,n'}\mathrm{d}V'+\left(\frac{\partial F}{\partial n'}\right)_{T,V'}\mathrm{d}n' \\ &= \left\{\left(\frac{\partial F'}{\partial V'}\right)_{T,n'}-\left(\frac{\partial F''}{\partial V''}\right)_{T,n''}\right\}\mathrm{d}V' \\ &\quad +\left\{\left(\frac{\partial F'}{\partial n'}\right)_{T,V'}-\left(\frac{\partial F''}{\partial n''}\right)_{T,V''}\right\}\mathrm{d}n' \end{aligned}$$

となるが，任意の $\mathrm{d}V'$, $\mathrm{d}n'$ に対してこれが0となるためには{…}内がどちらも0でなくてはいけないから

$$\left(\frac{\partial F'}{\partial V'}\right)_{T,n'} = \left(\frac{\partial F''}{\partial V''}\right)_{T,n''}$$

$$\left(\frac{\partial F'}{\partial n'}\right)_{T,V'} = \left(\frac{\partial F''}{\partial n''}\right)_{T,V''}$$

ところで，$F=G-pV$ と(40•3)を用いると，各相ごとに

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T-p\,\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}n$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = -S,\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} = -p,\ \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{V,T} = \mu$$

が成り立つから，上式は平衡の条件がやはり

$$p' = p'',\ \ \mu' = \mu''$$

であることを示している．($T'=T''=T$ は最初から保証されている．)

［42］ 単位質量あたりのエントロピーを s', s'' とすると

$$s''-s' = \frac{L}{T}$$

であるから，これを T で微分する．エントロピーを p と T の関数と考えれば，左辺は

$$\left(\frac{\partial s''}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s''}{\partial p}\right)_T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} - \left(\frac{\partial s'}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s'}{\partial p}\right)_T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$
$$= \frac{1}{T}c_p'' - \left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} - \frac{1}{T}c_p' + \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

となる．(23･4) も用いてある．これが，右辺を微分した

$$\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} - \frac{L}{T^2}$$

に等しいから，そう置いて全部を T 倍し，クラペイロン－クラウジウスの式を代入すれば

$$c_p''-c_p' = \frac{dL}{\mathrm{d}T} - \frac{L}{T} + T\left\{\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p\right\}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$
$$= \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} - \frac{L}{T} + \frac{L}{v''-v'}\left\{\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p\right\}$$

が得られる．

［43］ $v''\gg v'$ として v' を省略し，$v''=RT/p$ を用いれば，

$$\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{Rv''}{pv''} = \frac{Rv''}{RT} = \frac{v''}{T}$$

であるから，

$$c_p''-c_p' = \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}.$$

［44］ (i) クラペイロン－クラウジウスの式に

$$s''-s' = L/T = 3.34\times10^5\div273 = 1.22\times10^3\ \mathrm{J/kg\cdot K}$$
$$v''-v' = -9.05\times10^{-5}\ \mathrm{m^3/kg}$$

を入れればよい．1 モルになおす必要は勿論ない．

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{1.23\times10^3}{9.05\times10^{-5}} = -1.35\times10^7\left(\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m^3\cdot K}} = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m^2\cdot K}}\right).$$

(ii) 上で求めた融解曲線を直線とみなして計算する．1 atm$=1.013\times10^5\ \mathrm{N/m^2}$ である

るから,

$$\text{求める圧力} \doteqdot 1-\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)\times 2\div(1.013\times 10^5) = 267\,\mathrm{atm}.$$

(iii) (6•6)式により $(\partial p/\partial T)_V=\beta/\kappa=1.31\times 10^6\,\mathrm{N/K\cdot m^2}$.

(iv) p-T 面上の $p=1$ atm, $T=271$ の点から出発し, (iii)で求めたこう配の直線に沿って行って, 融解曲線と出会う点の p と T を求めればよい.

$$\frac{\Delta p}{|\mathrm{d}p/\mathrm{d}T|}+\frac{\Delta p}{(\partial p/\partial T)_V}=2$$

より

$$\Delta p = 2.39\times 10^6\,\mathrm{N/m^2} = 23.6\,\mathrm{atm}$$

を得るので, 求める圧力は 24.6 atm.

温度も似たような計算によって, 約 −0.18°C と求められる.

[**45**] $H=U+pV=G+TS$ であるから

$$\mathrm{d}H=\mathrm{d}G+T\mathrm{d}S+S\mathrm{d}T$$

これに(43•2)を入れれば

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p+\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

となっている. これを $H(S,p,n_1,n_2,\cdots)$ の全微分の式とみれば,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,\bar{n}_i}.$$

[**46**] (i) モル分率は $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 分圧は $\frac{1}{3}$ 気圧, $\frac{2}{3}$ 気圧, 1 気圧.

(ii) ギブス自由エネルギーの変化は, (45•11)からわかるように($T=300$),

$$100\,RT\log\frac{1}{6}+200RT\log\frac{1}{3}+300RT\log\frac{1}{2} = -1.51\times 10^6\,\mathrm{J}$$

エントロピーの変化は(45•8)から

$$100\,R\log 6+200\,R\log 3+300\,R\log 2 = 5\times 10^3\,\mathrm{J}/K.$$

付録 I. 量子統計

1. ミクロ粒子の非個別性

気体分子の速度分布を求める§30～§31の計算では，マクロには同じと見える状態のうらに存在するミクロの状態数(熱力学的重率) $W(N_1, N_2, \cdots)$ を算出するときに，各分子は区別できるかのように扱った．しかし，ミクロの粒子は互いに全く同等であって，野球選手のように背番号がついているわけでもなく，識別も区別も不可能なものである．古典力学では，粒子の軌跡は，たとえ実際に計算して求めることは困難でも，原理的には初期条件と運動方程式とから一意的にきまるべきものであるから，これに番号をつけたとして扱っても誤りではない．

ところが，ミクロの粒子の運動は本来は古典力学で扱うべきものではなく，量子力学を適用すべき対象である．その場合，古典力学的な扱いは近似的なものとなり，補正が必要となってくる．通常の気体ではこの補正は無視できるほど小さいので，本文のような考え方が許されるのであるが，補正が不可欠となる場合が当然存在する．その補正の一つはミクロ粒子の示す波動性であり，もう一つは上に述べた粒子の非個別性である．ここではそのうちの後者について調べようというわけである．

もっとも，この二つが全く独立なわけではない．ミクロ粒子は，古典物理学の場合のように位置を刻々と追跡して，運動の軌跡を曲線で表現することを許

さない．このことは，不確定性原理という形で述べられることが多いが，波動性というのも同じことの別の表現である．その結果，例えば2つの電子がある場合に，$t=0$ に A にいた電子がいま A′ に来ており，$t=0$ に B に存在した電子がいま B′ に見出される，というような言い方すら正しくなくなってしまうのである．$t=0$ に A と B に電子が存在し，現在は A′ と B′ に存在するということは言えても，どっちの電子がどっちへ来た，ということは原理的に無意味なことと考えるのである．そういうわけで，非個別性は単に見分けがつかないという以上に本質的なことであって，量子力学的な性質の一つであることをわきまえている必要がある．そのために，以下に述べるような非個別性をもとにした状態の算え方のことを**量子統計**と呼ぶ．

さて，気体分子の運動の状態を指定するのに，図30•2のような「碁盤の目」のどこにくるか，ということで表した．なぜこのようにすればよいのか，ということは量子力学で学んでいただくことにせざるをえないが，とにかくこうして定められた各状態を，分子の運動に許される**量子状態**と呼ぶ．それが連続的でなくて図30•2のように「とびとび」になるのも，粒子の波動性に由来する量子効果なのである．したがって，このような量子状態だけが許される，とすることによって，粒子の波動性(の一部)を考慮に入れたことになると思ってよい．

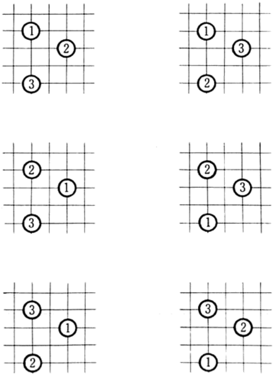


図 A•1

さて，非個別性というのは「図30•2の碁盤の目のどことどこを粒子が占めているか」ということは意味があるが「どの粒子がどこに……と考えることは意味がない」ということである．つまり，図30•2の黒丸に番号をつけてはいけないのである．もっと数の少ない場合で例示すれば，3粒子系の場合に図A•1の6つのミクロ状態はすべて同等であって，これを6つの異る状態と考えてはいけないということである．それならば，$6=3!$ で

あるから，(30•3)式を $N!$ で割っておけばよいだろう，と考えるかもしれない．ところがそう話は簡単ではないのである．

それは同じ量子状態を2個またはそれ以上の粒子が占める場合に関連している．第1は，それが許される場合と許されない場合があること，第2は，許される場合にも，$N!$ で割るだけでは正しくないことである．第2の方をさきに片づけておこう．2つの量子状態を3個の粒子が占める場合を考えてみると，(30•3)式を出すときには図A•2の左側のように8通りを区別し，これらは異る状態であるとみなしている．個別性をなくすと，異る状態というのは右側の4通りだけになる．もちろん，8を3! で割ったのでは4にはならない．理由は図を見れば明白であろう．

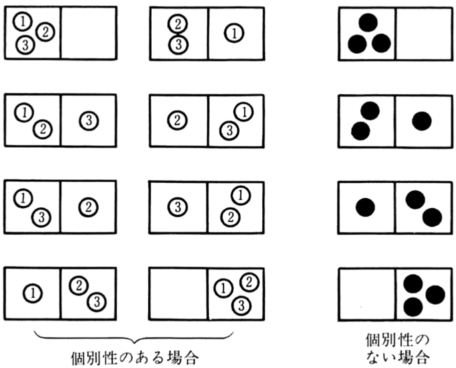


図 A•2

つぎは第1の問題に戻ろう．ミクロの粒子は2種に大別される．そのうちのひとつである**ボース粒子**または**ボソン**と呼ばれる粒子では，図A•2のように，同じ量子状態を2個以上の粒子が占める——2個以上の粒子が全く同じ(量子力学的な意味の)運動をする——ことが許される．光子，質量数4のヘリウム原子などがこれに属する．これに対し，**フェルミ粒子**または**フェルミオン**と呼ばれる粒子は，同じ量子状態を2個以上の粒子が占めることができない．これを**パウリの排他律**という．電子や質量数が3のヘリウム原子などがこの分類に

入る.

そういうわけで，熱力学的重率 $W(N_1, N_2, \cdots)$ を計算するときに，ボソンとフェルミオンでは算え方が全く違う．算え方，つまり統計のとり方が違うということを強調するときには**ボース統計**，**フェルミ統計**という言葉も用いられる．電子はフェルミ統計に従う，というように表現するのである．さらに詳しく，**ボース－アインシュタイン統計**，**フェルミ－ディラック統計**ということもある.

2. ボース統計

まずボソンの場合から始めるとしよう．フェルミオンの場合もそうであるが，個別性がないから，(30•3)式の右辺のはじめの因子

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\cdots}$$

は不要である．これは1としてよい．問題は，Z_i 個のミクロ状態に N_i 個の粒子をどのようにくばるか，というくばり方の数である.

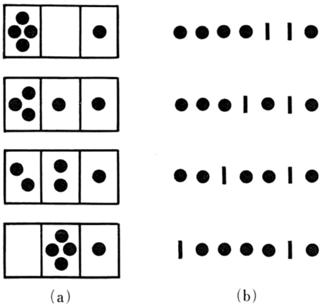


図 A•3

$Z_i=3, N_i=5$ の場合を考えてみよう．粒子を黒丸，状態を箱で表せば，図A•3の(a)に例を示したようないろいろな場合が存在する．これを，(b)のように5個の黒丸と2本の棒の配列で示すことも可能である．2本の棒は，(a)の3つの箱の境目のしきりを表していると思えばよい.

いま仮に黒丸にも棒にも番号をつけたとすれば，区別できるそのような黒丸と棒の並べ方は 7! 通り存在する．黒丸につけた番号を消すと，5! 通りずつの同じものができて区別不能になるから，区別可能な配列は 7!/5! に減る．さらに棒の番号も消せば数は半分になる．結局，求め

る数は

$$\frac{7!}{5!2!} = 21$$

ということになる.

この考え方を一般の Z_i と N_i の場合に適用すれば，N_i 個の区別できない粒子を，0 や 2 以上も許して，Z_i 個の箱にくばるくばり方の総数として

$$\frac{(N_i+Z_i-1)!}{N_i!(Z_i-1)!}$$

が得られる. (30•3)式の $Z_i^{N_i}$ に代るべきものがこれである.

そうすると，

$$W(N_1, N_2, \cdots) = \prod_i \frac{(N_i+Z_i-1)!}{N_i!(Z_i-1)!} \tag{A•1}$$

となるから，スターリングの公式を使うと

$$\log W(N_1, N_2, \cdots) = \sum_i \{(N_i+Z_i-1)\log(N_i+Z_i-1) - N_i \log N_i - (Z_i-1)\log(Z_i-1)\}$$

となるが，さらに N_i も Z_i も 1 にくらべてずっと大きいと考えているついでに，Z_i-1 を Z_i で置きかえてしまうと

$$\log W(N_1, N_2, \cdots) = \sum_i \{(N_i+Z_i)\log(N_i+Z_i) - N_i \log N_i - Z_i \log Z_i\}$$

が得られる. §31 と全く同様に，ラグランジュの未定係数 α, β を導入すれば，$\log W + \alpha\sum_i N_i - \beta\sum_i N_i\varepsilon_i$ を最大にする $N_1, N_2, \cdots$ が，熱平衡分布を与える $\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots$ である.

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\{\log W(N_1, N_2, \cdots) + \alpha\sum_i N_i - \beta\sum_i N_i\varepsilon_i\} = 0$$

から容易に

$$\log \frac{\bar{N}_i+Z_i}{\bar{N}_i} + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0 \tag{A•2}$$

が得られるから，これを $\bar{N}_i$ について解けば

$$\bar{N}_i = Z_i \frac{e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}}{1-e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}} = Z_i \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i-\alpha}-1} \tag{A•3}$$

となることがわかる.

§32 と全く同様に，この系と古典的な理想気体とを接触させてエネルギーのやりとりを許した場合の熱平衡を考えることによって

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

であることが言える.

さらに，

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}$$

とおけば，上の結果は

$$\overline{N}_i = Z_i \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1} \tag{A•4}$$

という形になることがわかる. 証明は省略するが，μ は化学ポテンシャルに等しい. 未定係数 α と β は，粒子数 N とエネルギー U からきまる，としてもよいが，普通は N と温度 T がわかっていることが多いから，β は T からきまり，μ が N によって決定される. N が同じでも，温度 T によって μ は異ってくる，つまり $\mu = \mu(T)$ である.

質量が m のボース粒子 N 個からできている理想気体の場合を考えると，エネルギーが ε と $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ の間にあるようなミクロの運動状態の数は

$$\frac{4\pi v^2 \mathrm{d}v}{(h/ml)^3} = \frac{4\pi V m^3}{h^3} v^2 \mathrm{d}v = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m^3} \sqrt{\varepsilon}\ \mathrm{d}\varepsilon \tag{A•5}$$

であるから，これが Z_i に相当すると考えれば

(エネルギーが ε と $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ の間にあるような粒子の数)

$$= \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \mathrm{d}\varepsilon \tag{A•6}$$

ということになる.

$\varepsilon - \mu \gg kT$ であると，分母の 1 は指数関数にくらべて省略できるので，この式はマクスウェル - ボルツマンの場合と一致する. ふつうの気体はそうなっているので，ボース統計の特徴が表に出てこない. 分母の 1 が無視できないよう

なもので実際に存在するのは，極低温のヘリウムであるが，これは液体であって，分子間の力が無視できないので，理想気体として求めた上の式はそのままでは使えない．しかし，上の式で低温の場合には，通常の気体とは違った特異な性質が現れることがアインシュタインによって指摘され，液体ヘリウムの示す奇妙な性質がこれと関係があるのではなかろうかと言われている．これらのことは，かなり特殊な現象でもあるので，ここで述べる余裕はないが，興味のある読者は極低温に関する書物を参照してほしい．

3. プランクの放射式

光子はボソンであるが，電子や原子のような「物質」粒子とちがって，できたり消えたりするので，$\sum N_i = N$ が一定という条件が必要でない．したがって α は入ってこないから(A•4)は

$$\bar{N}_i = Z_i \frac{1}{e^{\varepsilon_i/kT}-1} \qquad (\text{光子}) \qquad (\text{A}\cdot 7)$$

となる．しかし，$\varepsilon = mv^2/2$ ではないから(A•5)は使えない．

光子はすべて同じ速さ c をもつが，だからといって，エネルギーや運動量がすべて同じというわけではない．波長によって異るいろいろなエネルギーや運動量をもち，§13 でも述べたように，運動量の大きさ p(圧力と同じ文字を使うが，混同しないこと)とエネルギー ε の間に $\varepsilon = cp$ という関係がある．そこで，光子の場合に図 30•2 に相当するものをかくためには，速度の成分でなく運動量の成分を座標軸にとる必要がある．図 30•2 をそのようになおすと，碁盤の目の間隔は h/l になるが，これならそのまま光子にも使えるのである．

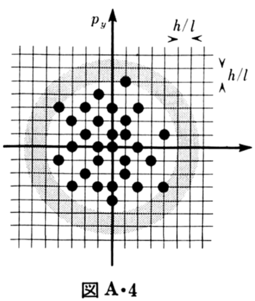


図 A•4

そうすると，運動量の大きさが p と $p+\mathrm{d}p$ の間にあるような光子の状態として可能な碁盤の目の数は

$$\frac{4\pi p^2 \mathrm{d}\,p}{(h/l)^3} = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \mathrm{d}\,p$$

となる．実は光子の場合にはこれを2倍する必要がある．それは，光が横波であるために，きまった運動量$\boldsymbol{p}$をもつ光子，というだけでは光子の状態を指定するには不十分であって，波の振動方向(偏光面)も指定せねばならないからである．例えばz方向に進む横波を考えると，x方向に振動する波とy方向に振動する波の2種類が独立なものということになる．その中間の振動はこれらを適当に重ねれば合成できるからである．そういうわけで，各$\boldsymbol{p}$の値ごとに，独立な2つの偏光状態が存在するので，図A•4の各ます目には2つの状態が対応すると考えねばならない．したがって，

(運動量の大きさがpと$p+\mathrm{d}p$の間にあるような光子の状態数)

$$= \frac{8\pi V}{h^3} p^2 \mathrm{d}\,p \tag{A•8}$$

となる．$\varepsilon = cp$であるから，エネルギーになおせば

(エネルギーがεと$\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$の間にある光子の状態数)

$$= \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2 \mathrm{d}\varepsilon \tag{A•9}$$

と表される．

振動数がνの光子はエネルギー$h\nu$をもつ，というのがアインシュタインの光量子説であるから，$\varepsilon = h\nu$によって振動数に換算すれば

(振動数がνと$\nu+\mathrm{d}\nu$の間にあるような光子の種類)

$$= \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 \mathrm{d}\nu \tag{A•10}$$

ということになる．これらが(A•7)のZ_iに対応するのである．(A•10)を用いて(A•7)を表せば，温度がTの熱放射(光子ガス)では

(振動数がνと$\nu+\mathrm{d}\nu$の間にあるような光子の数)

$$= \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 \mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1} \tag{A•11}$$

という式が得られる．これに$h\nu$を掛ければ

(振動数が ν と $\nu+\mathrm{d}\nu$ の間にある光のエネルギー)

$$= \frac{8\pi V}{c^3}\frac{h\nu^3\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1} \tag{A・12}$$

という**プランクの放射式**がえられる．

波長 $\lambda=c/\nu$ を用いれば

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \qquad \mathrm{d}\nu = -\frac{c}{\lambda^2}\mathrm{d}\lambda$$

であるから

(波長が λ と $\lambda+\mathrm{d}\lambda$ の間にある放射のエネルギー)

$$= \frac{8\pi Vhc}{\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^5}$$

となる．これを $V\rho(\lambda)\mathrm{d}\lambda$ とおいて，$\rho(\lambda)$ をグラフにしたのが図 13・1 である．この式は実験と完全に一致する．

4. フェルミ統計

フェルミ粒子の場合には，1 つの量子状態に 1 個しか粒子が存在できないのであるから，Z_i 個の状態に N_i 個の粒子をくばるしかたの数は，Z_i 個のうちからどの N_i 個を選ぶか，という組み合わせの数に等しい．よく知られているようにそれは

$${}_{Z_i}\mathrm{C}_{N_i} = \frac{Z_i!}{N_i!\,(Z_i-N_i)!}$$

で与えられる．もちろん $Z_i \geqq N_i$ でなくてはならない．したがって

$$W(N_1, N_2, \cdots) = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!\,(Z_i-N_i)!}$$

であり，$\sum N_i = N$ と $\sum N_i\varepsilon_i = E$ が一定という条件のもとで $\log W$ を最大にする $\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots$ は

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\left\{\log W(N_1, N_2, \cdots)+\alpha\sum N_i-\beta\sum N_i\varepsilon_i\right\} = 0$$

からきまるが，それは

$$\log\frac{Z_i-\bar{N}_i}{\bar{N}_i}+\alpha-\beta\varepsilon_i=0 \tag{A•13}$$

を満たすことはすぐわかる．これから

$$\bar{N}_i=Z_i\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_i-\alpha}+1} \tag{A•14}$$

が得られるが，前と同様に $\beta=1/kT$ であり，$\alpha=\mu/kT$ とおけば

$$\bar{N}_i=Z_i\frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1} \tag{A•15}$$

と書かれる．$\mu(T)$ が N からきまることも同様であるし，$\varepsilon_i-\mu\gg kT$ ならば分母の1が省略できてマクスウェル-ボルツマン分布に帰着することも全く同じである．

1つのミクロ状態を占めている粒子の平均数 $\bar{N}_i/Z_i$

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i}=\frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1}$$

は，$\varepsilon_i=\mu$ のとき 1/2 であるが，ε_i が μ から kT 以上離れると $\exp\{|\varepsilon_i-\mu|/kT\}$ は1にくらべてずっと大きくなるので

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i}\longrightarrow 0 \qquad \varepsilon_i-\mu>kT$$

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i}\longrightarrow 1 \qquad \mu-\varepsilon_i>kT$$

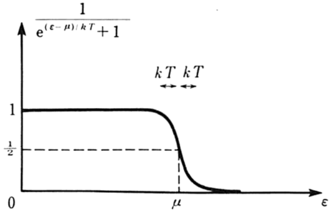


図 A•5

となっていることがわかる．グラフにすれば図A•5のようになる．

とくに $T=0$ では，このようなグラフの極限として，$\varepsilon=\mu$ のところで $\bar{N}_i/Z_i$ が不連続的に1から0に変化するようになる．つまり，μ より低いエネルギーの状態はどこも占有され，μ より高いエネルギーの状態は完全に空席となる．これは多粒子系としてパウリの排他律で許される限りでエネルギーが最低の状態である．

5. 金属内の自由電子

このようなフェルミ統計の特徴が顕著に現れる系として典型的なのは，金属内の伝導電子系である．金属原子は電子を何個か放り出して正のイオンになりやすい性質をもつ．例えば銀の原子 Ag は電子を 1 個失って 1 価の陽イオン Ag^+ になりやすい．これらの原子が集まってできている金属の結晶では，Ag^+ のようなイオンが規則正しく配列し，各原子からさまよい出た電子は，特定のイオンのところに局在することなく，結晶全体をほぼ自由にわたり歩く．このような遍歴電子が存在するので，金属は電気や熱をよく伝える良導体になるのである．そこで，これら遍歴電子のことを**伝導電子**ということが多い．

伝導電子のふるまいを詳しく調べるのは，固体論の仕事であるが，最も粗い近似では，これを自由な電子として扱う．つまり電子からできている気体とみなすのである．銀の例ならば各原子が 1 個ずつの伝導電子を出すわけであるから，伝導電子の数密度は固体内原子のそれと同じか，その何倍かになるわけで，その点が通常の気体と非常に異る点である．このような高密度であるために，電子ガスとみなしたときに，フェルミ統計が著しくその特徴をあらわすことになるのである．

このことを簡単に見るために，まず $T=0$ の場合を調べてみよう．同じことであるから，図 A･4 を用いることにする．電子の場合は

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2) = \frac{1}{2m}|\boldsymbol{p}|^2$$

である．0K では，そのときの化学ポテンシャル

$$\frac{1}{2m}p_{\mathrm{F}}{}^2 = \mu_0 \tag{A･16}$$

を満たす半径 p_{F} の球内の碁盤の目はすべて占められ，その外側は全部空席になるわけである．ただし，電子の場合にも，図 A･4 の各点には 2 個ずつの状態が存在するとしなければいけない．今度は，光のように波の偏りの方向というのではなく，電子のもつ**スピン**という内部運動に起因する因子の 2 である．スピンというのは，古典力学に対応する概念がないために説明しにくい運動で

あるが，強いて古典的対応を求めれば，電子の「自転」のようなものである．自転という表現をするのは，これが角運動量で表されるからであって，電子は常に一定の大きさの固有な角運動量をもち続け，決してとまることのないコマのような性質をもつ．これが古典的な自転と異るのは，決してとまらないことのほかに，その自転軸の方向を定めようとすると，上向きか下向き，右向きか左向き，といったように2通りの答しか出てこないという奇妙なふるまいを示す点である．そこで，0K の電子ガスでは，半径 p_F の球(**フェルミ球**という)のなかの状態はすべて，互いに反対向きのスピンをもつ2つずつの電子で占められることになるのである．$\boldsymbol{p}$ が同じでもスピンの向きが逆ならば，電子の運動として異ることになるので，パウリの原理には反しないからである．

そうすると，フェルミ球内の碁盤の目の数は

$$\frac{4\pi}{3}p_F{}^3\Big/\left(\frac{h}{l}\right)^3=\frac{4\pi V}{3h^3}p_F{}^3 \qquad (V=l^3)$$

であるから，その2倍が全自由電子数 N に等しい．

$$N=\frac{8\pi V}{3h^3}p_F{}^3$$

したがって，フェルミ球の半径は

$$p_F=\left(\frac{3h^3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{1/3} \qquad (\text{A}\cdot 17)$$

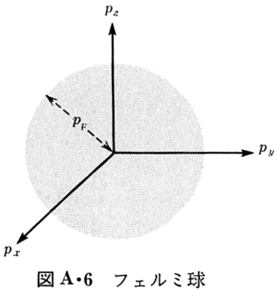


図 A・6　フェルミ球

によって計算されることになる．これを電子の質量で割った $v_F=p_F/m$ は，フェルミ球の表面に相当する p_F で運動している電子の速さ，$\mu_0=p_F{}^2/2m$ はそのエネルギーを表す．これらは表 A・1 に示されているように，ずい分大きな値をもっている．

$$\mu_0=kT_F \qquad (\text{A}\cdot 18)$$

とおいて**フェルミ・エネルギー** μ_0 を温度に換算すると，表の最後に示されているように，何万度という高温に相当することがわかる．

以上は $T=0$ の場合であるが，$T\neq 0$ では $\mu(T)$ の付近の幅 kT 程度の電子

表 A・1

金属	$\frac{N}{V}(\mathrm{cm}^{-3})$	$v_F=\frac{p_F}{m}\left(\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}\right)$	$\mu_0(\mathrm{eV})$	$T_F(\mathrm{K})$
Na	2.5×10^{22}	0.90×10^{8}	3.1	3.7×10^{4}
K	1.34 〃	0.73 〃	2.1	2.4 〃
Cu	8.50 〃	1.35 〃	7.0	8.2 〃
Ag	5.76 〃	1.19 〃	5.5	6.4 〃
Au	5.90 〃	1.20 〃	5.5	6.4 〃

だけが，図 A・5に示すように，フェルミ球の内から外へにじみ出す．ふつうの温度では $kT\ll\mu_0$ であるから，フェルミ球のごく表面付近だけしか影響を受けないと考えてよい．このことから $\mu(T)$ と μ_0 の差も小さいことが想像されるであろう．したがって，何万度という高温にでもしない限り，大部分の電子はフェルミ球のなかに「凍結」されたままで変化せず，フェルミ球の表面にいるごく僅かの電子だけが，熱エネルギーで励起されるにすぎない．通常の気体の温度を上げると，エネルギー等分配則が示すように，温度 T に比例してすべての分子の平均運動エネルギーが増加するのであるが，金属内の伝導電子では熱エネルギーの分配にあずかることのできるのはほんの少数の電子にすぎないことになる．これは，フェルミ統計がきいているための著しい特徴であって，古典物理学では全く説明のつかない現象である．

図 A・6 のように，大部分の電子がフェルミ球内に「凝縮」した状態にあるような電子ガスは，**フェルミ縮退**をおこしているなどと呼ばれることもある．

6. ボルツマン統計

金属内の自由電子のような高密度で原子や分子が存在すれば，その物質は固体か液体になってしまうから，理想気体として扱ったのでは近似にもならない．通常の気体では $e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\gg1$ になっているので，ボース統計やフェルミ統計の特徴は表に出ず，

$$\bar{N}_i=Z_i e^{\alpha-\beta\varepsilon_i} \tag{A・19}$$

という**マクスウェル－ボルツマン統計**の分布が成立する．その場合でも，本来

分子に個別性はないのであるから，$W(N_1, N_2, \cdots)$としては(30・3)式のかわりに，$N!$を除いた

$$W(N_1, N_2, \cdots) = \frac{Z_1^{N_1} Z_2^{N_2} \cdots}{N_1! N_2! \cdots} \tag{A・20}$$

を用いるほうがよい．どちらにしても，今まで述べてきた結果にはほとんど変わりはない．

気体分子のように飛び回っているミクロ粒子の場合には，量子統計が正しくてボルツマン統計は近似であるが，そうでない場合もある．例えば§36～§37で調べた磁性体の場合には，気体の分子に対応するのは磁性原子であり，それらは個性をもっているわけではない．しかし，各原子は平衡点のところで振動をしているだけで，絶えず飛び回っているわけではないから，どこそこの平衡点に存在する原子，というように「位置」による区別は可能である．したがって，磁性体の状態をミクロに指定するには，どこの原子の磁気モーメントはどう向いているか，ということを全部の原子についてきめる必要がある．この場合には，ボルツマン統計は近似ではなく，正しい算え方である．

なお§36～§37では，ミクロの磁気モーメントを古典的に扱ったが，これを量子力学で扱うと，状態はとびとびになる．気体内の各分子の運動状態の場合には，碁盤の目は無限に存在したが，磁性原子がとりうる状態の数は有限で(多くても10程度)，エネルギーの値も$-\mu H_{\mathrm{m}}$から$+\mu H_{\mathrm{m}}$までの間に限られている．そのような扱いの一例が問題[39]である．

付録II. 統計集団

今までに扱った系は，きわめて多数のミクロな系(気体分子とか磁性原子)の集まりではあるが，それらがほぼ独立であって，全体のエネルギーUは個々のミクロ系のエネルギーの和$\sum_i N_i\varepsilon_i$で与えられるようなものであった.「ほぼ」独立であって「全く」独立でないのは，気体分子なら衝突が熱平衡の実現に重要な役割りを演じており，$W(N_1, N_2, \cdots)$て与えられるばく大な数のミクロに異る状態がまんべんなく実現しているのはそのためだからである.

ところが，固体や液体のような巨視系では，原子や分子は互いに強く力を及ぼし合って複雑な運動をしているので，その相互作用の位置エネルギーが運動エネルギーと同程度に重要である．相互作用のエネルギーは，帯電粒子間のクーロン相互作用$e_ie_j/(4\pi\epsilon_0)r_{ij}$のように２つの粒子の位置や，場合によっては速度，磁気モーメント等に依存し，これを$\varepsilon_i+\varepsilon_j$という形には分けられない．そのような場合には，これまでの扱い方は役立たない．強い相互作用をしている多粒子系でも，連成振動のような場合には，「規準振動」という見かけ上独立な「振り子」の集まりに変換することができるのであるが，いつもそううまくいくとは限らない．そこで，独立なミクロ系に分解できないような巨視系に対しては，別の方法を考えなくてはいけない.

いまそのような系として，例えば5 kgの鉄の塊を考えたとしよう．それが温度Tである，ということは，その温度をもった周囲の空気などとエネルギーのやりとりをして，それと熱平衡状態になっていることを意味する．塊の形

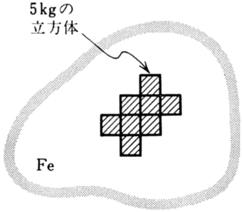


図 A・7

はどうでもよいから立方体であるとしよう．いま，山のように大きな鉄の塊を考え，その中の5kg の立方体部分に着目する．この大塊の温度が T ならば，その中の5kg も温度は T であって，その諸性質は空気中に置かれた5kg の立方体と同じであろう．エネルギーのやりとりをするのが，周囲の空気であっても，まわりをとり囲む仲間の鉄であっても，鉄5kg の性質には変わりはないと考えられる．

山のような大鉄塊を，5kg の立方体多数の集まりとみなすと，その内部エネルギーは各立方体のもつ内部エネルギーの和になっているはずである．やかましく言えば，隣り合う立方体は境界面で相互作用を及ぼし合っているから，そのエネルギーを算入せねばならないが，それは全体にくらべたら無視できるほど小さい．5kg でなくて原子8個などという小さな(ミクロの)単位に分けて考えたのではそうはいかない．5kg は巨視的な大きさなので，上のような扱いが許されるのである．

気体を分子の集まりとみなして行なった取り扱いを，山のような鉄の塊りが5kg の鉄の立方体が多数集まってできている，という場合に適用したらどうであろうか．第6章の処方箋があてはまらない個所はないのである．各立方体は位置で区別できるから，マクスウェル－ボルツマン統計こそ正しい．したがって，第6章の結論をそのまま借用してよろしい．ただし，気体分子1個に対応するのが5kg の鉄のようなマクロ系であることを明示するために，エネルギーを E で表すことにする．巨視的な系であっても，原理的には量子力学の対象として扱えるはずであり，そうした扱いをすればこの系(5kg の鉄)がとることのできる運動状態(量子状態)はやはりとびとびであって，1番目，2番目，…と番号づけが可能である．番号はエネルギーの低いものから順につけることにして，それらの状態のエネルギーの値(エネルギー固有値という)を $E_1, E_2 \cdots$ としよう．これらのなかには互いに等しいものも沢山存在するのは勿論である．第

6章が示すところによると，山のような大鉄塊の中の5kgの立方体は，周囲とのエネルギーのやりとりによって，これらのいろいろな状態の一つから他へと，めまぐるしく状態を変える．そして，i 番目の状態をとる確率は

$$(\text{状態 } i \text{ をとる確率}) = \frac{e^{-E_i/kT}}{Z} \qquad (A\cdot 21)$$

で与えられる．ただし

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT} \qquad (A\cdot 22)$$

は**分配関数**(あるいは**状態和**)である．

もし分配関数が求められたとすれば

$$U = \frac{\sum_i E_i\, e^{-E_i/kT}}{Z} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z \qquad (A\cdot 23)$$

によって内部エネルギーが計算される．

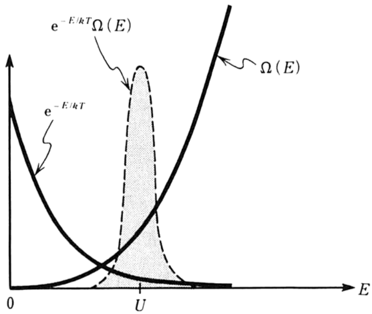


図 A・8　ボルツマン因子と状態密度
実際は，関数の変化はもっと急激である．

E_i は巨視的な量であるが，$E_1, E_2, \cdots$ の相互の差は微視的なきわめて小さいものである．したがってこれをいちいち区別して算えることは困難であって，E を実際上は連続変数のようにみなした方が扱いやすい．そうすると，i についての和は積分になるが，このとき例えば(A・22)の右辺を単に $\int e^{-E/kT}\,dE$ としたのでは誤りである．エネルギーが E と $E+dE$ の間にあるような状態の数を $\Omega(E)\,dE$ として

$$Z=\int \mathrm{e}^{-E/kT}\Omega(E)\,\mathrm{d}E \qquad \text{(A・24)}$$

としなければならない.（その理由は読者自ら考えてほしい.）

さて，ボルツマン因子 $\mathrm{e}^{-E/kT}$ は E が増すと急激に減少する関数である．kT はミクロのエネルギーであるから，E/kT は分子の数$(\sim 10^{24})$程度の大きさをとりうるわけであり，$\mathrm{e}^{-E/kT}$ はそのとき途方もなく小さくなってしまう．ところで $\Omega(E)$の方はどうかというと，特殊の場合を除き，これは E とともに恐ろしい勢いで増加する関数なのである．系の性質によってさまざまであることは勿論であるが，大ざっぱに言って

$$\Omega(E)\sim(\text{定数})\times E^{f} \qquad \text{(A・25)}$$

といった関数になることがわかっている．f は系の自由度$(10^{24}\sim 10^{25})$と同程度のきわめて大きな数である．このため，ボルツマン因子 $\mathrm{e}^{-E/kT}$ と状態密度 $\Omega(E)$の積はきわめて鋭い極大をもった関数になる．$\log\{\Omega(E)\mathrm{e}^{-E/kT}\}$を微分してみれば容易にわかるように，極大の位置を $E=U$ とすると

$$\text{極大の位置 } U\sim fkT, \qquad \text{幅}\sim U\times\sqrt{\frac{kT}{U}} \qquad \text{(A・26)}$$

となる.

幅がこのように小さい$(\varDelta E/U\sim 10^{-12})$ということは，マクロにみるとこの系(例えば 5 kg の鉄)のエネルギーは事実上 $E=U$ という一定値になっており，周囲とのエネルギーのやりとりによるそれの付近での「ゆらぎ」は，その１兆分の１といった程度の小さいものにすぎないことを示している．この U がマクロの熱力学で扱う内部エネルギーにほかならない.

温度が T のときには，この系は内部エネルギーが U の巨視的熱平衡状態をとるわけであるが，マクロに一定と見える状態の裏に，上記の幅のなかのミクロの状態——その数は $\Omega(U)\varDelta E$ の程度——が隠れていることになる．この $\Omega(U)$が前の $W(\bar{N}_1, \bar{N}_2, \cdots)$に相当するので，$k\log\Omega(U)$がエントロピーを表す．対数をとると $\log\Omega(U)\varDelta E$ と $\log\Omega(U)$の差は無視できるほど小さいので，「マクロに一つと見える状態のうらに存在するミクロ状態の数の対数の k

倍がエントロピーである」と言ってよい.

幅 ΔE を適当にとれば

$$Z = \int e^{-E/kT}\Omega(E)\,dE = e^{-U/kT}\Omega(U)\Delta E$$

となるから，これの対数をとって $-kT$ 倍すると

$$-kT\log Z = U - kT\log\Omega(U)\Delta E = U - TS$$

が得られる．これはヘルムホルツの自由エネルギー F である．したがって

$$F = -kT\log Z \tag{A・27}$$

という関係のあることがわかる.

このようなわけで，分配関数 Z が求められれば，それから熱力学的な量が求められることになるのであるが，実際の系で Z を正しく求めることは至難である．いろいろな近似法が考案されているが，それらはかなり専門的なことになるので，本書では触れないことにする.

外部と熱平衡にある 5 kg の鉄塊のような系を扱うのに，巨視的には一定の状態にとどまっているように見えても，ミクロに見ればたくさんの異る状態の一つから他へとめまぐるしく移り変わっていることを考えに入れると，上のように平均をとることが必要になるわけである．ただしわれわれは，その移り変わりの時間変化を追うことはせず，5 kg の立方体をきわめて多数考えて，それについての平均をとるという扱いをする．これら多数の立方体の集団には，エネルギーのやりとりにより，いろいろな状態の立方体が含まれるが，その割合いは(A・21)式で与えられると考えるのである．山のような大鉄塊がまさにそのようになっているからである．このように，5 kg の鉄というような巨視的な系 1 個を統計力学的に扱うときには，それと同じもの多数の集団を頭の中で考えると便利である．このような集団を**統計集団**(**アンサンブル**)といい，とくにそれが(A・21)に従う分布をもつとき**カノニカル集団**という.

付録 III. 不可逆過程の熱力学

1. オームの法則とフーリエの法則

本書ではもっぱら熱平衡状態の物質だけを扱っているが，ここで熱平衡からはずれた場合の変化を記述する不可逆過程の熱力学の初歩のところを少し述べておくことにする．熱平衡からはずれた状態というのは，第5章で学んだようなエントロピー最大あるいは自由エネルギー最小の状態ではない．したがって変化はエントロピー最大あるいは自由エネルギー最小の状態へ近づくようにおこることになり，一般にいろいろな形でエントロピーの生成がおこる．

そのような変化の典型的なものは**熱伝導**である．それと形式がよく似ている現象に**電気伝導**がある．そこで，この2つをいっしょに考察することにする．太さが一様(断面積を A とする)で長さが l の針金の両端に電位差 $\Delta\Phi$ をかけたとする．オームの法則に従う導線ならば，針金の中を流れる電流は

$$I = \frac{\Delta\Phi}{R} \tag{A・28}$$

で与えられる．電気抵抗 R は，l に比例し A に反比例するから

$$\frac{1}{R} = \sigma\frac{A}{l}$$

と書かれる．比例定数の σ は**電気伝導率**または**電気伝導度**と呼ばれる物質定数である．これを代入すれば，オームの法則は

$$\frac{I}{A}=\sigma\frac{\varDelta\Phi}{l}$$

と変形される．この式の左辺は，針金の単位断面積を単位時間に流れて通る電気量を表すので**電流密度**と呼ばれる．これを i で表すことにしよう．右辺の $\varDelta\Phi/l$ は針金の中に生じている（長さ方向の）**電場の強さ**（**電界の強さ**）である．これを E で表すとしよう．そうすると，オームの法則は

$$i=\sigma E \qquad (\text{A}\cdot 29)$$

と表すことができる．

針金でなく，例えば地面のなかを流れる電流のように，ひろがりを持った導体を考えるときには(A•28)よりも(A•29)のほうが便利である．そのようなときには，各点ごとに電流の流れ方が異るから，1点における電流の流れ具合を表すには，その点を含み流れに垂直な微小面積 $\mathrm{d}A$ を考え，そこを微小時間 $\mathrm{d}t$ に通過する電気量を考える．$\mathrm{d}A$ と $\mathrm{d}t$ が微小量なので，電気量はこれらに比例する．そこでこれを

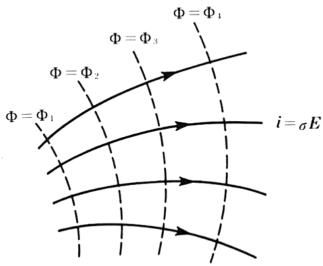


図 A•9
破線は等電位面，実線は電流および電場の方向を表す．$\Phi\to T$, $\boldsymbol{i}\to\boldsymbol{q}$ とすれば，熱流の場合になる．

$$i\,\mathrm{d}A\mathrm{d}t$$

とおくことによって，その点の電流密度の大きさ i が定義される．これに，流れの方向を付与したベクトル $\boldsymbol{i}$ を，その点における電流密度とする．そうすると(A•29)は一般化されて

$$\boldsymbol{i}=\sigma\boldsymbol{E} \qquad (\text{A}\cdot 30)$$

という式になる．これが一般化された**オームの法則**である．

電位のかわりに温度 T を考えると，電場の強さ $\boldsymbol{E}$ に対応するのは

$$-\frac{\partial T}{\partial x},\quad -\frac{\partial T}{\partial y},\quad -\frac{\partial T}{\partial z} \qquad (\text{A}\cdot 31)$$

を3成分とするベクトルである*．これを $-\mathrm{grad}\,T$ とか $-\nabla T$ のように記す．$\boldsymbol{E}$ のようにこれを1字で表す慣用の文字はないようである．電流に対応して**熱流**というものを考えることができる．それを $\boldsymbol{q}$ で表そう．定義は $\boldsymbol{i}$ と同様である．オームの法則(A･30)に対応するのは

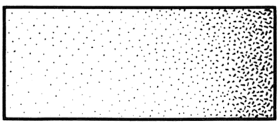
$$\boldsymbol{q} = -\kappa\,\mathrm{grad}\,T \tag{A･32}$$

であって，これを**フーリエの法則**といい，定数 κ を**熱伝導率**と呼ぶ．電位の高いところから低いところへ電流が流れるように，温度の高いところから低いところへ熱は流れる．(これによって電位の意味がはっきりしたと思う読者もおられるであろう．)

2. 熱電現象

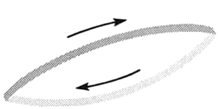
細長い箱の中に気体を入れて，両端に温度差を与えたと考えよう．内部の圧力は一定であるが，温度にこう配ができるから，1モルあたりの体積も温度に比例して変化する．その逆数に比例する密度は，高温のところでは小さく低温のところでは大きくなる．電子ガスは通常の気体とは大分違うからボイル－シャルルの法則には従わないけれども，やはり同様の傾向をもつ．そのため，金属に温度こう配を与えると，高温側は電子が希薄になって正に帯電し低温側は電子が過剰になって負に帯電する．これは，温度こう配が自由電子に，高温側から低温側へ流れるように一種の力(エントロピー的な力)を及ぼしているからであると解釈できる．電流を流そうとする起電力の向きは(電子の電荷が負なので)これとは逆になる．そのような力には，

高温



低温

A･10



低温

高温

図 A･11

* $\boldsymbol{E} = -\mathrm{grad}\,\Phi,\ E_x = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial x},\ E_y = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial y},\ E_z = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial z}.$

金属によって強弱があるから，2種の金属を図 A•11 のようにつないで2接点に温度差を与えると，一方が他方に打ちかって図のような電流が流れることになる．この現象を**ゼーベック効果**という．

このように，熱伝導と電気伝導は，似ているというだけでなく，互いに関連し合った現象なので，これをもっと統一的に記述することを考えることにしよう．その場合，導体に作用する「外力」ともいうべきものは電場(＝電位のこう配)$\boldsymbol{E}$ と温度こう配 $-\mathrm{grad}\,T$ である．これらの「外力」に対する系の**応答**(**レスポンス**)ともいうべきものが2種の「流れ」である**電流** $\boldsymbol{i}$ と**熱流** $\boldsymbol{q}$ である．「外力」があまり強くなければ応答はこれらの1次式で表されるであろう．系は等方的であるとすると，そのような場合には

$$\begin{cases} \boldsymbol{i} = L_{\mathrm{EE}}\boldsymbol{E} + L_{\mathrm{ET}}\nabla T & \text{(A•33)} \\ \boldsymbol{q} = L_{\mathrm{TE}}\boldsymbol{E} + L_{\mathrm{TT}}\nabla T & \text{(A•34)} \end{cases}$$

と書くことができるはずである．

温度 T が一定のときには $\nabla T = 0$ であるから，(A•33)は

$$\boldsymbol{i} = L_{\mathrm{EE}}\boldsymbol{E}$$

となる．これと(A•30)とを比較すれば電気伝導率は

$$L_{\mathrm{EE}} = \sigma \qquad \text{(A•35)}$$

であることがわかる．(A•34)は $\boldsymbol{q} = L_{\mathrm{TE}}\boldsymbol{E}$ となるが，これと上の式から $\boldsymbol{E}$ を消去すれば，$\boldsymbol{q}$ と $\boldsymbol{i}$ の関係式

$$\boldsymbol{q} = \pi\boldsymbol{i} \qquad \text{(A•36)}$$

ただし

$$\pi = \frac{L_{\mathrm{TE}}}{L_{\mathrm{EE}}} \qquad \text{(A•37)}$$

を得る．(A•36)は，電流はそれに伴った熱流を生じることを示す式であり，係数 π を**ペルチエ係数**という．π は物質によって異るから，図 A•12 のように異る物質からできた導線をつないで電流(共通)を流すと，熱流の方は大きさが異るために，接合点Aと

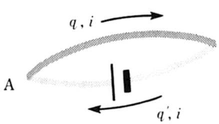


図 A•12　ペルチエ効果
$q=\pi i, q'=\pi' i, \pi>\pi'$ なら $q>q'$ なので，Aで熱の吸収，Bで熱の放出がおこる．

Bで熱の吸収と放出を生じることになる．この現象を**ペルチエ効果**という．

電気抵抗が温度によって変化することはよく知られているが，L_{EE} に限らずその他の L も温度によって変わる．したがって，同じ物質でできている導線でも，場所によって温度が違えばペルチエ係数に違いを生じる．このため，そこに電流を流すと，電流は同じでも熱流が異るため，熱の吸収・放出がおこる(放出といっても，ジュール熱とは違う)．この現象を**トムソン効果**という．

つぎに，回路を開いて電流が流れないような状態にしておいて温度こう配を与えている場合を考える．(A•33)式から

$$\boldsymbol{E} = -\frac{L_{\mathrm{ET}}}{L_{\mathrm{EE}}}\nabla T \tag{A•38}$$

が得られるから，これを(A•34)式に代入すると

$$\boldsymbol{q} = -\left(\frac{L_{\mathrm{ET}}L_{\mathrm{TE}}}{L_{\mathrm{EE}}} - L_{\mathrm{TT}}\right)\nabla T$$

がわかる．これとフーリエの法則(A•32)とをくらべることによって，

$$\kappa = \frac{L_{\mathrm{ET}}L_{\mathrm{TE}}}{L_{\mathrm{EE}}} - L_{\mathrm{TT}} \tag{A•39}$$

という熱伝導率の表式が得られる．

(A•38)式は温度こう配によって生じる起電力を与える式である．

$$\varepsilon = \frac{L_{\mathrm{ET}}}{L_{\mathrm{EE}}}$$

を**ゼーベック係数**という．針金の場合に，針金に沿って x を測ることにすると(A•38)は

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x} = \varepsilon\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

となるから，これを針金の一端Aから他端Bまで x について積分すると

$$\Phi_{\mathrm{B}} - \Phi_{\mathrm{A}} = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \varepsilon\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \varepsilon(T)\mathrm{d}T \tag{A•40}$$

が得られる．材質の異る2本の導線をAで接合し，他端BとB′は少し離しておいたとする．Aを温度 T_{A} に冷やし，BとB′を同じ温度 T_{B} に暖めたとすると，(A•40)および

$$\Phi_{B'} - \Phi_A = \int_A^{B'} \varepsilon'(T)\,dT$$

が成り立つから，BとB′間の電位差(**熱起電力**)

$$\Phi_B - \Phi_{B'} = \int_{T_A}^{T_B} \{\varepsilon(T) - \varepsilon'(T)\}\,dT \quad (A\cdot41)$$

が得られる．これがゼーベック効果を表す式である．



図 **A・13**

索　引

ア　行

カ　行

サ　行

タ　行

ナ　行

ハ　行

マ　行

ヤ　行

ラ　行

著者略歴

小出昭一郎（こいでしょういちろう）

1927年　東京都に生る
1950年　東京大学理学部卒業
1950年　東京大学助手(教養学部)
1959年　東京大学助教授(教養学部)
1966年　東京大学教授(教養学部)
1986-92年　山梨大学学長
1993-99年　山梨県立女子短期大学学長
東京大学名誉教授
現住所　山梨県北巨摩郡双葉町団子新居字曽利540
主要著書　物理学一演習中心(共著)(東京大学出版会，1963)
物理数学I(朝倉書店，1967)
量子力学I，II(裳華房，1969)
エントロピー(共立出版，1979)
力学(岩波全書，1980)
物理現象のフーリエ解析(東京大学出版会，1981)
現代物理学(東京大学出版会，1989)

基礎物理学2　熱学

1980年1月16日　初　版
2001年2月10日　第18刷

検印廃止

著　者　小出昭一郎
発行者　河野通方
発行所　財団法人　東京大学出版会
113-8654 東京都文京区本郷7-3-1 東大構内　電話03(3811)8814
FAX 03(3812)6958　振替口座 00160-6-59964

株式会社理想社・牧製本印刷株式会社

ISBN 4-13-062072-X　Printed in Japan